

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

На правах рукописи



Кононенко Тарас Викторович

**ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ГРАФИТИЗИРОВАННЫЕ
МИКРОСТРУКТУРЫ В ОБЪЕМЕ АЛМАЗА**

1.3.19 – Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:

докт. физ.-мат. наук

академик РАН

Конов Виталий Иванович

Москва - 2022 г

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Графитизация алмаза (обзор литературы)	13
1.1. Высокотемпературный нагрев алмаза	14
1.2. Отжиг алмаза после ионной имплантации.....	19
1.3. Лазерно-индуцированная графитизация алмаза.....	24
1.3.1. Поверхностная графитизация при лазерной абляции алмаза... 24	24
1.3.2. Оптический пробой и фотостимулированная модификация алмаза.....	29
1.3.3. Лазерно-индуцированная графитизация в объеме алмаза.....	34
Глава 2. Условия и кинетика формирования графитизированных микроструктур в объеме алмаза	36
2.1. Техника эксперимента.....	37
2.1.1. Материалы.....	37
2.1.2. Лазерные системы.....	37
2.1.3. Установка для микроструктурирования алмаза.....	38
2.1.4. Фокусировка лазерного излучения.....	40
2.2. Дискретные и непрерывные графитизированные микроструктуры..	47
2.3. Движение волны графитизации при неподвижной лазерной каустике.....	52
2.4. Распространение волны графитизации при равномерном одномерном движении лазерной каустики.....	61
2.5. Формирование трехмерных графитизированных микроструктур с помощью лазерного рисования.....	74
2.5.1. Массивы прямых параллельных нитей.....	74
2.5.2. Нитевидные структуры сложной формы.....	77
2.5.3. Объемные 2D и 3D микроструктуры.....	82
2.6. Выводы к Главе 2.....	85
Глава 3. Внутренняя структура модифицированного материала ... 87	87
3.1. Образование трещин в алмазной матрице при лазерно-индуцированной графитизации.....	87
3.2. Исследование лазерно-модифицированного материала методами КР спектроскопии.....	97
3.3. Исследование внутренней структуры лазерно-модифицированного материала с высоким пространственным разрешением.....	104
3.3.1. Описание методики.....	105
3.3.2. Внутренняя структура графитизированной пластины.....	107
3.3.3. Внутренняя структура графитизированных нитей.....	113
3.4. Электропроводность графитизированных нитей.....	120

3.5. Выводы к Главе 3.	127
Глава 4. Механизм распространения лазерно-индуцированной волны графитизации в алмазе.....	129
Глава 5. Практическое применение лазерно-индуцированных микроструктур внутри алмаза.....	142
5.1. Алмазные детекторы ионизирующего излучения и элементарных частиц с трехмерной архитектурой электродов.....	142
5.2. Фотопроводящие алмазные антенны импульсного терагерцового излучения.....	152
5.3. Алмазные фотонные структуры.....	158
5.4. Пустотелые микроструктуры в объеме алмаза.....	166
5.5. Выводы к Главе 5.....	171
Заключение.....	173
Словарь терминов.....	175
Список литературы.....	176
Список публикаций автора по теме диссертации.....	194

Введение

Актуальность темы.

Многолетний неослабевающий интерес исследователей к алмазу обусловлен совокупностью присущих ему уникальных механических, теплофизических, оптических и электрических свойств [1]. Экстраординарная твердость и химическая инертность алмаза, рекордная теплопроводность и прозрачность в широком диапазоне электромагнитного спектра, высокое удельное сопротивление и радиационная стойкость делает алмаз очевидным кандидатом для множества экстремальных приложений, включая силовую оптику [2, 3], миниатюрные теплоотводы [4], высокочастотные коммутаторы [5], детекторы мощных пучков ионизирующих излучений [6,7] и др. Важным достижением 20-го века, сделавшим возможным практическую реализацию подобных устройств, стало последовательное создание двух технологий синтеза моно- и поликристаллического алмаза: 1) фазовая трансформация графита в алмаз в условиях высокого давления и температуры (High-Pressure High-Temperature (HPHT) метод) и 2) газофазное осаждение из углеводородов (Chemical Vapor Deposition (CVD) метод). Главным преимуществом синтетических алмазных кристаллов по сравнению с натуральными является высокая воспроизводимость и управляемость их свойств, а также появление нового “формата” алмазных образцов – поликристаллических пластин толщиной до 1-2 мм и диаметром до 100 мм [1].

Второй, не менее важной предпосылкой расширения научно-технического использования алмаза является наличие развитых технологий его обработки: начиная с прецизионной резки кристаллов и полировки их граней и заканчивая микропрофилированием поверхности алмаза и локальной модификацией его внутренней структуры. К настоящему моменту разработано множество методик обработки алмаза, основанных на различных физических принципах, включая применение химически-активной плазмы [8-10],

электронных [11] и ионных [19-28] пучков, а также лазерного излучения [12-18]. Отличительной чертой лазерной обработки является широкий спектр решаемых задач, поэтому лазеры используются не только для резки алмаза [12], но также для полировки [13] и микропрофилирования поверхности [14-18].

Для локальной модификации внутренней структуры различных материалов часто используется метод ионной имплантации, позволяющий внедрять в тонкий поверхностный слой те или иные примеси. В случае алмаза, ионная имплантация в сочетании с высокотемпературным отжигом позволяет кардинально трансформировать кристаллическую решетку материала [21], превращая широкозонный диэлектрик (алмаз) в полуметал (графит), что сопровождается соответствующим локальным изменением всех свойств материала. Хотя получаемые таким способом квази-трехмерные графитовые микроstructures внутри алмазного кристалла ограничены тонким (< 3 мкм) поверхностным слоем, это создает новые возможности для разработки инновационных устройств на базе алмаза, включая формирование омических контактов [21-22], инфракрасного излучателя [23], полевого эмиттера [24], скоростного болометра [25-26], детекторов рентгеновского излучения [27] и высокоэнергетичных пучков ионов [28], а также отделение от поверхности кристалла тончайших (1-3 мкм) пластинок [27-28].

Указанное ограничение не распространяется на альтернативный, лазерный подход к локальной графитизации алмаза, изучению которого посвящена диссертационная работа. Лазерное излучение с длиной волны, относящейся к ИК или видимому спектральному диапазону, может быть сфокусировано в любой точке алмазного кристалла, а использование ультракоротких (фемто- и пикосекундных) и коротких (наносекундных) импульсов позволяет формировать трехмерные проводящие микроstructures с различной геометрией. Хотя явление оптического пробоя в алмазе изучается с 70-х годов прошлого века [29] и некоторые исследователи высказывали предположение о том, что возникновение непрозрачного микродефекта в этом случае связано с локальным фазовым переходом алмаз→графит [30], никаких

попыток убедиться в этом или перейти от точечных микродефектов к более сложным, протяженным микроструктурам до определенного момента не предпринималось. Первое короткое сообщение [31] о создании сквозных графитизованных микроструктур внутри монокристалла алмаза с помощью фемтосекундных импульсов появилось в 2006 году, одновременно с началом экспериментов по теме диссертационной работы. Основные результаты, полученные в ходе этих работ, сыграли важную роль в развитии технологии лазерного микроструктурирования объема алмаза, заложив ее научный фундамент.

Заметим, что ультракороткие лазерные импульсы широко используются для производства сложных трехмерных микроструктур внутри различных прозрачных материалов, включая разнообразные стекла, кристаллы и полимеры [32-39]. Это обеспечивается эффективной нелинейной ионизацией материала через механизмы многофотонной и ударной (лавинной) ионизации вплоть до формирования сильно поглощающей твердотельной плазмы с плотностью свободных электронов близкой к критической ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) [40]. Лазерно-индуцированная графитизация в объеме алмаза формально представляет собой частный случай структурной перестройки прозрачных материалов под действием ультракоротких лазерных импульсов. Однако, в случае алмаза структурная перестройка сопровождается несравнимо более масштабным изменением свойств исходного материала, что делает лазерное микроструктурирование алмаза уникальным процессом, требующим специальных фундаментальных и прикладных исследований. Одной из наиболее ярких особенностей лазерно-индуцированной модификации алмаза является то, что возникающее в результате нее вещество (графит) эффективно поглощает электромагнитное излучение в широком спектральном диапазоне ($\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ для ближнего ИК и видимой части спектра [41-42]). Неизбежным следствием этого является кардинальное изменение характера взаимодействия лазерных импульсов с веществом сразу же после возникновения микроскопической графитизированной области внутри алмазной матрицы, что

совершенно нетипично для лазерного микроstructuring других прозрачных материалов и определяет возникновение ряда специфических эффектов. Еще одним уникальным обстоятельством является 1.5-кратное падение плотности материала при фазовом переходе алмаз-графит, что вызывает возникновение гигантских механических напряжений и, как показали наши исследования, приводит к формированию специфической внутренней нвнструктуры лазерно-модифицированной области. Для сравнения, относительное изменение плотности кварцевого стекла при лазерной структурной перестройке не превышает 1% [32].

Лазерная графитизация алмаза, в отличие от ионной имплантации позволяющая формировать трехмерные проводящие микроstructures с произвольной глубиной залегания, открывает путь к созданию множества новых, не имеющих аналогов устройств на базе алмаза. Именно это соображение сыграло определяющую роль для тех исследователей из Японии, США и Европы, которые в течение последних 10 лет внесли весомый вклад в развитие лазерной технологии микроstructuring алмаза, создавая и тестируя периодические фотонные структуры типа “диэлектрик-полуметалл” [43], алмазные детекторы ионизирующих частиц/излучений с трехмерной архитектурой электродов [44-45] и оптические волноводы для управления лазерно-индуцированными NV-центрами [46-48].

Целью диссертационной работы являлось исследование процесса формирования протяженных графитизированных микроstructures в объеме алмаза под действием ультракоротких и коротких лазерных импульсов, а также изучение свойств, внутренней структуры и перспектив практического применения указанных микроstructures.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение условий возникновения и изучение кинетики формирования лазерно-модифицированных областей внутри алмаза в условиях неподвижной и движущейся лазерной каустики.

2. Исследование природы и внутренней структуры лазерно-модифицированного материала.

3. Изучение электрических, оптических и химических характеристик лазерно-модифицированного материала в зависимости от условий его формирования.

4. Разработка и создание прототипов различных устройств, содержащих графитизированные микроструктуры в объеме алмаза; определение перспектив и ограничений технологии лазерного микроструктурирования алмаза.

Научная новизна.

Впервые исследован процесс формирования протяженных графитизированных микроструктур в объеме алмаза под действием ультракоротких и коротких лазерных импульсов. Кардинальное изменение оптических и механических характеристик материала при фазовой трансформации алмаз→графит является причиной возникновения целого ряда специфических эффектов, которые отсутствуют при лазерном микроструктурировании других прозрачных материалов - от полимеров и стекол до различных кристаллов. Выявлены уникальные особенности локальной лазерно-индуцированной графитизации, проходящей на значительном удалении от поверхности алмазного кристалла, что резко ограничивает возможность релаксации возникающих механических напряжений и определяет возникновение проводящего наноструктурированного гетерофазного композита, который также никогда ранее не наблюдался. Основные защищаемые положения имеют приоритетный характер и важны для развития теории неравновесных аллотропных переходов углерода.

Практическая значимость.

Проведенные исследования заложили научные основы для быстрого развития перспективной технологии лазерного микроструктурирования объема алмазных кристаллов. Собранные и проанализированные экспериментальные данные о кинетике роста лазерно-модифицированных областей при различных условиях лазерного облучения и перемещения лазерной каустики предоставили надежные ориентиры для разработки оптимизированных процедур лазерной обработки, позволяющих формировать широкий спектр трехмерных графитизированных микроструктур и их комплексов. Обнаружение гетерофазной природы лазерно-модифицированного материала, как и изучение влияния условий лазерного воздействия на его внутреннюю структуру и макроскопические свойства сделало возможным осознанную оптимизацию создаваемых микроструктур и дало общее понимание возможностей и ограничений, присущих технологии лазерного микроструктурирования алмаза.

Помимо проведения фундаментальных исследований, в рамках диссертационной работы целенаправленно изучалась возможность практического применения лазерного микроструктурирования алмаза. В течение последних шести лет было предложено 6 перспективных приложений данной технологии; 4 из них были либо инициированы, либо получили существенное развитие в процессе подготовки данной диссертации, в том числе, создание алмазных детекторов с трехмерной архитектурой электродов, алмазных фотопроводящих ТГц антенн, фотонных устройств и 3D пустотелых микроструктур внутри алмаза.

Положения, выносимые на защиту:

1. Облучение лазерно-модифицированной области внутри алмаза сфокусированным лазерным пучком вызывает непрерывный рост области навстречу пучку, если плотность энергии на границе области находится в пределах определенного диапазона ниже порога многоимпульсного оптического пробоя.

2. Для ультракоротких лазерных импульсов скорость движения фронта графитизации в объеме алмаза определяется локальной плотностью лазерной энергии и ориентацией алмазного кристалла относительно лазерного пучка.
3. Между перемещением лазерной каустики и движением фронта графитизации отсутствует жесткая связь, что проявляется в несовпадении их скоростей и траекторий при определенных условиях облучения.
4. Пространственная конфигурация графитовой фазы, локализованной в виде тонких пластин, зависит от ориентации лазерного пучка относительно кристаллографических осей алмаза и длительности лазерного импульса.
5. Фазовый переход алмаз-графит инициируется на точечных “активных центрах” внутри трещин, образовавшихся в алмазе.

Апробация работы.

Изложенные в диссертационной работе научные результаты докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях: 4-м международном научном семинаре “Математические модели и моделирование в лазерно-плазменных процессах” (2007, Москва, Россия), 8-м международном научном семинаре “Фундаментальные спектры абляции короткими лазерными импульсами” (2007, Хиршег, Австрия), международной научной конференции “Передовые лазерные технологии” (ALT’09, 2009, Анталия, Турция), 1-м китайско-русском двустороннем форуме “Новые оптические материалы и технологии” (2009, Шанхай, Китай), международной научной конференции “Лазеры в производстве” (2009, Мюнхен, Германия), международном симпозиуме “Нано и Гига вызовы в электронике, фотонике и возобновляемой энергии” (2009, Гамильтон, Канада), международном форуме по нанотехнологиям (2009, Москва, Россия), международном научном семинаре LASERION® 2010 “Микрообработка, наноструктурированные материалы и биотехнологии” (2010, Мюнхен, Германия), 3-м международном форуме по нанотехнологиям (Rusnanotech'10) (2010, Москва, Россия), 5-м международном

форуме “Нано и Гига вызовы в электронике, фотонике и возобновляемой энергии” (2011, Москва, Россия), международной научной конференции “Передовые лазерные технологии” (ALT’15, 2015, Фаро, Португалия), 3-й международной конференции “Радиация и применения в различных областях исследования” (2015, Будва, Черногория), 5-й международной научной конференции по фотонике и информационной оптике (2016, Москва, Россия), 28-й международной научной конференции “Алмаз и углеродные материалы” (2017, Гетенберг, Швеция), 3-й международной научной конференции “Достижения разработки сенсоров и электроники” (SEIA' 2017, 2017, Москва, Россия).

Личный вклад.

В диссертацию вошли исследования, проведенные автором под научным руководством В.И.Конова в Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН в 2006 - 2021 гг. Автором были предложены способы решения поставленных задач и проведено большинство экспериментов. Все вошедшие в диссертацию результаты получены либо непосредственно автором, либо при его определяющей роли. Часть экспериментов выполнена в сотрудничестве с С.М.Пименовым, К.Х. Ашиккалиевой, Е.Е. Ашкинази, М.С.Комленком, Е.В.Заведеевым, В.В.Кононенко, А.А.Хомичем, В.П. Пашининым, А.П. Большаковым, В.Г. Ральченко. Важную роль сыграла также научная кооперация с лабораторией В. Романо из Института прикладной физики Бернского университета (Швейцария) и лабораторией Г.Конте из Римского университета (Италия).

Публикации.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 21 печатном издании, 18 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 18 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 1 —

– в сборниках материалов конференций, 2 — в главах коллективных монографий.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 196 страниц, включая 78 рисунков и 5 таблиц. Список литературы содержит 234 наименования.

Глава 1. Графитизация алмаза (обзор литературы)

Поскольку фазовый переход алмаз-графит является центральным вопросом представленного исследования, в этом разделе сделана попытка систематизировать имеющуюся научную информацию о данном явлении.

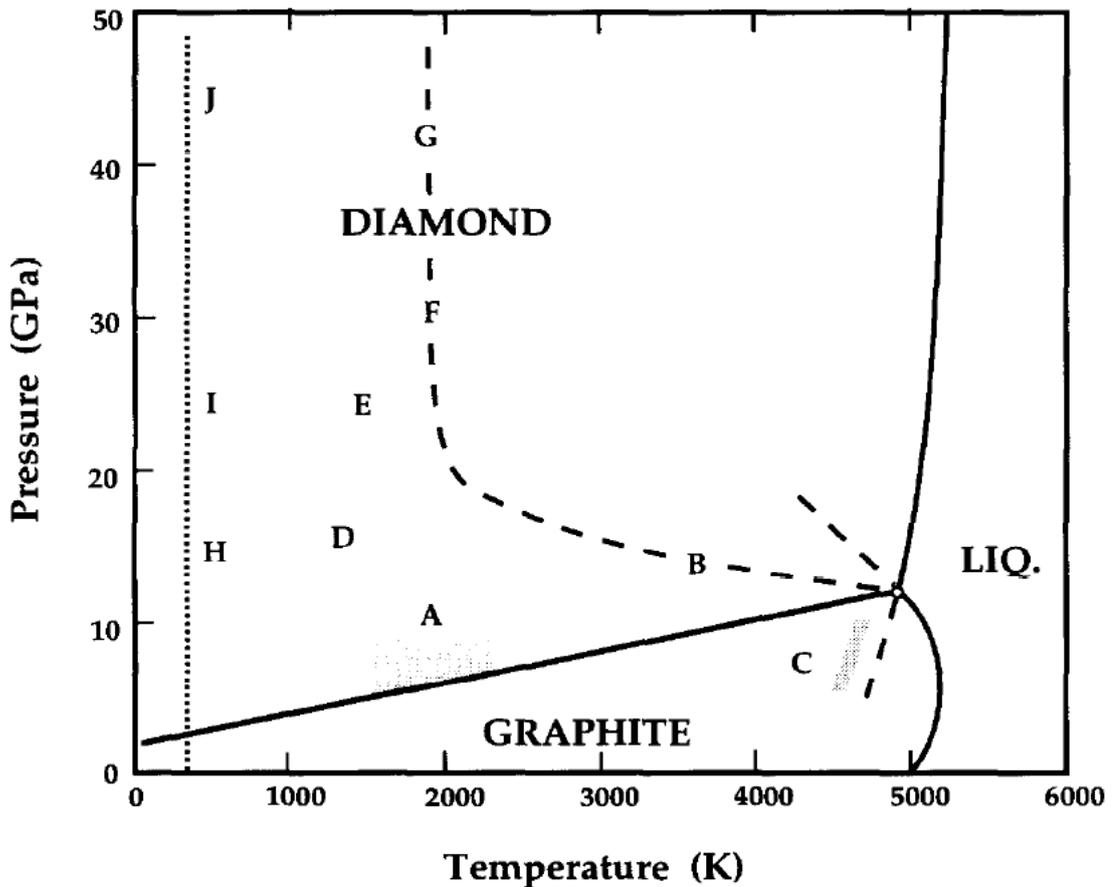


Рисунок 1.1. Фазовая диаграмма углерода [54].

Алмаз и графит – две самые распространенные кристаллические формы углерода, отличающиеся типом химических связей между углеродными атомами: sp^3 -гибридизованные в алмазе и sp^2 – в графите. Первая половина 20 века отмечена интенсивными исследованиями взаимосвязи между этими двумя углеродными фазами, включая условия их взаимной трансформации. Логичным результатом этих усилий стало создание в 1955 году НРНТ технологии выращивания алмаза из графитовой фазы [49]. Кроме того, термодинамические

расчеты (например, [50]), дополненные экспериментальными исследованиями фазовых переходов углерода в условиях высокого давления и температуры [51-52], позволили установить основные количественные характеристики фазовой диаграммы углерода [53]. Эта информация продолжала дополняться и уточняться вплоть до последнего времени (см. например работы [54-55] и ссылки в них).

На **Рисунке 1.1** представлена одна из последних версий фазовой диаграммы углерода [54]. Согласно ей, при нормальных условиях именно графит является стабильной фазой углерода, а алмаз – метастабильной, хотя разница между свободной энергией алмаза и графита при нормальных условиях составляет всего 2,9 кДж/моль [56]. Верхняя граница зоны стабильности графита в широком диапазоне температур может быть аппроксимирована линейной функцией [51]:

$$P[\text{кбар}] = 7.1 + 0.03 \cdot T [\text{K}] \quad (1.1)$$

Несмотря на “метастабильный” статус алмаза при нормальных условиях, вероятность его спонтанного превращения в графит исчезающе мала. Фазовый переход алмаз-графит требует определенного внешнего воздействия в рамках одного из трех известных на настоящий момент сценариев, подробно рассмотренных ниже: 1) высокотемпературный нагрев алмаза, 2) отжиг алмаза, подвергнутого ионной имплантации, 3) лазерное облучение алмаза.

1.1. Высокотемпературный нагрев алмаза.

Известно, что графит активно окисляется в кислородо-содержащей атмосфере с образованием газообразных продуктов (CO , CO_2), если температура превышает $\approx 550^\circ\text{C}$ [27]. Поэтому абсолютное большинство экспериментов, посвященных графитизации алмаза при высокотемпературном нагреве, первые из которых датированы еще 1924 годом [57], проводилось в

условиях высокого вакуума. Было установлено, что нагрев природных алмазных кристаллов в условиях высокого вакуума в температурном диапазоне 800-1700°C сопровождается образованием на их поверхности лишь тонкого слоя графита, в то время как повышение температуры до 1700-1900°C сопровождается резким увеличением скорости поверхностной графитизации, появлением графитовых включений внутри кристаллов, их растрескиванием и, в конечном счете, полной трансформацией алмаза в графит. В работе [58] было установлено, что поверхностная графитизация начинается с точечных “зародышей”, число и размер которых растет во времени вплоть до полного перекрытия поверхности. В начальный момент, “зародыши” выглядят как трехлопастные пропеллеры с лопастями, вытянутыми в направлениях $\langle 112 \rangle$ параллельно плоскости (111). В дальнейшем пропеллеры трансформируются в равносторонние треугольники. Было отмечено также возникновение графитовых включений внутри кристалла, однако их рост быстро прекращался, в отличие от поверхностной графитизации. Появление таких включений было ассоциировано со структурными дефектами, существовавшими в исходном кристалле, т.е. в отсутствие дефектов внутриобъемная графитизация, по видимому, невозможна.

В работе [58] была также отмечена существенно более высокая скорость графитизации алмазной плоскости (110) по сравнению с плоскостью (111). В [59] было установлено, что скорость графитизации плоскости (110) превышает и скорость графитизации для плоскости (100). Наиболее подробное исследование кинетики высокотемпературной вакуумной графитизации алмаза было представлено в [60]. Было показано, в частности, что температурные зависимости скорости графитизации алмазных плоскостей (110) и (111) подчиняются Аррениусовскому закону и были определены соответствующие энергии активации: $E_a=728\pm 49$ кДж/моль (7.4 ± 0.5 эВ) для (110) плоскости и $E_a=1060\pm 75$ кДж/моль (11 ± 0.8 эВ) для (111) плоскости. Более высокая энергия активации для (111) плоскости объясняет более низкую скорость графитизации данной плоскости, отмеченную в предыдущих работах. Еще более низкая

скорость графитизации плоскости (100) не позволила охарактеризовать количественно процесс графитизации на данной грани из-за ее быстрого разрушения вследствие графитизации других граней алмазного кристалла. Дополнительная информация о кинетике термостимулированной графитизации была получена в экспериментах по вакуумному отжигу ультрадисперсных алмазов [61-62]. В [61] была обнаружена размерная зависимость линейной скорости графитизации (определяется по толщине графитового слоя): при заданной температуре скорость графитизации снижалась при уменьшении размера кристаллита (0.5-120 мкм). Кроме того, были получены две различные величины энергии активации графитизационного процесса для двух температурных диапазонов: 1200 кДж/моль для $T > 1900$ К, что сравнимо с результатами [60] для температурного диапазона 2100-2300 К и всего 200 кДж/моль для $T < 1900$ К. Близкое значение энергии активации (188 ± 75 кДж/моль) для низкотемпературного диапазона (1370-1860 К) было получено и в [62].

Сравнение экспериментальных данных о величине энергии активации графитизационного процесса, полученных в [60], с энергией единичной связи между атомами в алмазе ($356 \text{ кДж/моль} \approx 3.7 \text{ эВ}$) позволило авторам высказать предположение о механизме процесса графитизации на различных гранях алмазного кристалла. Так, энергия активации для плоскости (110) $E_a = 7.4 \pm 0.5 \text{ эВ}$ близка к энергии испарения алмаза (7.4 эВ) и соответствует разрыву двух межатомных связей. Для плоскости (111) энергия активации увеличивается до $11 \pm 0.8 \text{ эВ}$, что соответствует суммарной энергии разрыва трех межатомных связей. Исходя из этого, было высказано предположение, что процесс структурной перестройки при графитизации идет по-атомно, причем встраивание атома в новую (графитовую) кристаллическую решетку происходит лишь после его полного (три связи) или почти полного (две связи) отделения от исходной (алмазной) решетки. В рамках этой логики, снижение энергии активации для температур ниже 1900 К до уровня $\approx 2 \text{ эВ}$ [61- 62], что почти в два раза меньше энергии межатомной связи в алмазе, может быть

интерпретировано как существенное уменьшение количества связей (в расчете на один атом) которые рвутся в процессе структурной перестройки. Один из возможных вариантов такой “низкоэнергетичной” трансформации был рассмотрен на качественном уровне еще в 1962 году [58]. Реалистичность подобного сценария структурной перестройки была подтверждена позднее в рамках нескольких теоретических исследований, например, [63-64].

Важным фактором, влияющим на процесс поверхностной графитизации алмазных кристаллов при высокотемпературном отжиге, является воздействие окружающей атмосферы. Отжиг алмаза при атмосферном давлении сопровождается образованием на его поверхности непрозрачной графитовой пленки, если температура превышает 900°C [65]. Уменьшение давления окружающей атмосферы ведет к явному замедлению процесса графитизации, однако остаточные газы, прежде всего кислород и пары воды, выступают в качестве катализаторов процесса поверхностной графитизации даже в условиях высокого вакуума. При температурах выше 1600°C характер процесса графитизации меняется: от становится неоднородным, анизотропным и проникает глубоко в кристалл, образуя характерные “фигуры графитизации” или “зародыши”, упоминавшиеся ранее. Подробное исследование динамики формирования этих фигур, представленное в [66], выявило несколько последовательных этапов данного процесса: 1) формирование тонкого (несколько нанометров) поверхностного графитового слоя (при $T > 900^{\circ}\text{C}$), 2) возникновение графитовых “зародышей” размером 5-10 нм (при $T > 1600^{\circ}\text{C}$), 3) миграция “зародышей” по поверхности с образованием скоплений (“гнезд”), внутри которых размер “зародышей” достигает 10-100 нм, 4) дальнейшее развитие процесса графитизации вдоль алмазных плоскостей $\{211\}$, приводящее к возникновению специфических “фигур графитизации”. Было отмечено, что “фигуры графитизации” формируются преимущественно на неровностях поверхности (царапины полировки, ступени роста). Скорость их образования и роста зависит от нижележащей грани алмаза и последовательно

снижается в следующей последовательности: {211}, {110}, {111}, {100}, т.е. грань {211} в наибольшей степени подвержена графитизации. Авторами высказано предположение, что обнаруженная многоступенчатость процесса графитизации может быть причиной разброса в значениях энергии активации, полученных различными экспериментаторами, которые пытались охарактеризовать этот сложный процесс единым параметром.

Есть ряд свидетельств в пользу того, что образующиеся при отжиге алмаза графитовые кристаллиты имеют преимущественную пространственную ориентацию. В частности, авторы работ [65, 67-68], изучавшие процесс термостимулированной графитизации алмазной грани {111}, заключили, что базальная плоскость образующихся графитовых кристаллитов параллельна исходной алмазной поверхности. К совершенно другому выводу пришли авторы работы [58]: согласно их данным, оси c и a графитовых кристаллитов, как правило, параллельны плоскости {111}. Согласно [67], ось c графитовых кристаллитов, образующихся на алмазной грани {100} имеет тенденцию ориентироваться параллельно одной из четырех $\langle 111 \rangle$ осей исходного алмазного кристалла.

При рассмотрении термостимулированной графитизации алмаза нельзя не упомянуть также вариант т.н. “быстрой графитизации” [69], наблюдавшейся при кратковременном нагреве алмазного кристаллита в результате пропускания мощного импульса тока длительностью 3-5 мс через окружающий графитовый порошок. Варьируя мощность импульса (и соответственно, пиковую температуру нагрева), было установлено, что весь алмазный кристаллит подвергается фазовой трансформации при превышении некоторой пороговой температуры, которая составляла около 3800 К для всего диапазона исследованных внешних давлений 2-8 ГПа. Ниже этого температурного порога графитизация алмаза не фиксировалась. Условия (давление и температура), при которых наблюдалась “быстрая графитизация”, оказались близки к кривой плавления алмаза на фазовой диаграмме углерода, экстраполированной на область “метастабильного” алмаза. Исходя из этого, было высказано

предположение, что эффект “быстрой графитизации” обусловлен плавлением алмаза и последующей рекристаллизацией углерода в виде термодинамически стабильной графитовой фазы. Аналогично, вблизи кривой плавления “метастабильного” графита на фазовой диаграмме наблюдается спонтанный переход графит-алмаз [70].

В заключение стоит отметить, что эффект графитизации алмаза при квазистационарном, изотропном нагреве, рассмотренный в данном разделе, не нашел никакого значимого технологического применения вплоть до настоящего времени. Основная причина заключается в том, что изотропный нагрев не позволяет управлять пространственной локализацией создаваемой графитовой фазы. Хотя существует, например, принципиальная возможность локального подавления поверхностной графитизации путем металлизации поверхности алмаза [67], это не идет ни в какое сравнение с технологическими возможностями, предоставляемыми ионной имплантацией или лазерной обработкой алмаза.

1.2. Отжиг алмаза после ионной имплантации.

Первые эксперименты по ионной имплантации кристаллов алмаза в 1970-х годах [71-72] обнаружили, что большие дозы облучения наряду с генерацией множества точечных дефектов (вакансий и междоузлий) и аморфизацией алмазной решетки в тонком приповерхностном слое приводят к появлению включений графитовой фазы – кристаллитов размером до 10-20 нм [71]. Сложная гетерогенная структура алмаза после ионной имплантации, содержащего (по оценкам [72]) как $\sim 10^{22}$ см⁻³ ковалентных sp³-связей, так и $\sim 10^{20}$ см⁻³ sp²-связей, определяет уникальное сочетание его свойств: низкое электрическое сопротивление ($5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см) и высокую механическую твердость, сравнимую с алмазом. Для объяснения экспериментальных

температурных зависимостей электрического сопротивления имплантированного слоя был предложен механизм прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [73]. Данный механизм, основанный на теории Мотта [74], предполагает, что перенос заряда осуществляется путем температурно-зависимых туннельных переходов (“прыжков”) между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми, которые определяются равномерно распределенными дефектами кристаллической решетки.

Степень трансформации исходной алмазной структуры зависит как от дозы облучения, так и от температуры, при которой происходит имплантация. При температуре ниже ~ 320 К скорость диффузии вакансий и междоузельных атомов в кристалле алмаза пренебрежимо мала, так что торможение высокоэнергетичных ионов приводит к образованию точечных дефектов, “замороженных” во времени и сгруппированных в кластеры с характерным размером 1-2 нм [21, 75- 76]. Концентрация кластеров растет с увеличением дозы облучения вплоть до достижения момента их эффективного взаимного перекрытия (интерпретируется как полная аморфизация алмазной структуры) при некоторой критической дозе облучения [75]. Превышение критической дозы однозначно идентифицируется в эксперименте по скачкообразному падению электрического сопротивления [75- 76]. Не менее важным является тот факт, что высокотемпературный отжиг имплантированного алмаза позволяет восстановить исходную кристаллическую структуру алмаза, если доза облучения меньше критической, но трансформирует аморфизованный алмаз в графит в случае превышения критической дозы [77]. Данная особенность алмаза создает значительные сложности при попытках интенсивного легирования алмаза и кардинально отличает его от родственных полупроводников - кремния и германия [78]. Резюмируя результаты экспериментов по имплантации алмаза С, Ar, Sb и Хе ионами [79], было определено, что критическая доза облучения соответствует высвобожденной энергии примерно 5.5 эВ на атом углерода, что близко к энергии разрыва двух ковалентных связей между атомами алмаза (7.4 эВ). С другой стороны,

согласно оценкам, представленным в [80], критическая доза облучения соответствует во всех упомянутых случаях одной и той же концентрации созданных вакансий – 10^{22} см^{-3} .

Если имплантация происходит в промежуточном температурном диапазоне ($320\text{K} < T < 800\text{K}$), необходимо учитывать диффузию междоузлий, которые способны достигать все еще неподвижных вакансий и аннигилировать с ними [81]. Такой динамический отжиг в процессе имплантации повышает величину критической дозы и, предположительно, способствует графитизации внутри дефектных кластеров при дозах облучения ниже критической [75]. При температурах выше 800K становится возможной и диффузия вакансий, что резко повышает вероятность динамической релаксации возмущений алмазной решетки, инициированных ионной бомбардировкой, и исключает возможность графитизации. Об эффективности высокотемпературного динамического отжига возникающих дефектов, свидетельствует, в частности, тот факт, что имплантация алмаза ионами углерода с энергией $40\text{-}100 \text{ кэВ}$ при температурах $>620^\circ\text{C}$ позволяет эпитаксиально наращивать слои алмаза [82], хотя полностью избежать появления остаточных дефектов структуры и не удастся. Постимплантационный высокотемпературный отжиг обеспечивает дополнительное удаление структурных дефектов, что позволяет, в частности, создавать заглубленные слои со сверхвысокой концентрацией примесных атомов бора (6 ат.%) без заметных нарушений алмазной структуры [83]. Соответственно, “холодная” имплантация является предпочтительной для формирования заглубленных графитизированных слоев.

Увеличение энергии ионов от десятков кэВ до нескольких МэВ вносит существенные изменения в локализацию зоны исходной аморфизации: толщина зоны уменьшается, а нижняя граница зоны сдвигается внутрь материала (до 3 мкм для 6 МэВ ионов углерода) [84]. Для создания аморфизованного слоя с меняющейся глубиной часто используются маски с переменной толщиной [85]: постепенное увеличение толщины поверхностной металлической маски обеспечивает плавное уменьшение глубины залегания аморфизованного слоя

вплоть до его выхода на поверхность. Установлено, что аморфизация алмазной структуры на разных глубинах происходит при превышении одной и той же критической концентрации дефектов (10^{22} вакансий на 1 см^3) [86]. Однако, при небольшой глубине аморфизованного слоя, последующий отжиг вызывает его графитизацию, в то время как на большой глубине отжиг восстанавливает алмазную структуру даже при десятикратном превышении критической концентрации дефектов согласно [86]. В целом это согласуется с данными [87], где минимальная необходимая для графитизации концентрация вакансий на глубине 3 мкм была оценена на уровне $9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, что почти на порядок выше установленной ранее [80] критической дозы, характерной для имплантации суб-МэВ ионами на глубину в несколько сотен нанометров. Предположительной причиной необходимости повышенной концентрации дефектов для графитизации на большой глубине залегания было названо [87] давление на аморфизованную область окружающей алмазной матрицы, обусловленную расширением имплантированного/графитизированного материала. Расширение приводит к появлению выпуклости на поверхности образца [84, 88], что в свою очередь означает частичную релаксацию возникающих механических напряжений, тем большую, чем ближе располагается свободная поверхность.

Для формирования высокопроводящего графитизованного слоя необходимо использовать дозу имплантации, превышающую соответствующий критический уровень, и достаточно высокую температуру отжига. При небольшой глубине залегания аморфизованного слоя (например, ~ 0.7 мкм для 350 кэВ He^+ ионов [89]) графитизованный слой с удельным сопротивлением $2 \div 5 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ формируется уже после отжига при температуре 600°C [90]. В этом случае достаточно сравнительно небольшого превышения дозы имплантации над критическим случаем. Для глубоких аморфизованных слоев (~ 3 мкм), созданных пучками МэВ ионов, также возможно достижение низкого удельного сопротивления ($2 \div 3 \text{ мОм} \cdot \text{см}$), но требуется значительное (минимум на порядок величины) превышение над соответствующим (повышенным)

критическим уровнем имплантации и более высокие температуры отжига (900-1300°C) [85, 91]. Уменьшение дозы имплантации до величины, превышающей критический уровень лишь в 1.5 раз, сопровождается значительным ростом удельного сопротивления (до 0.9÷1.1 Ом·см) [84]. Минимальное достигнутое значение удельного сопротивления заглабленного графитизованного слоя (2 мОм·см) приближается к уровню характерному для поликристаллического графита (0.8÷1 мΩ·см [92-93]). При этом размер графитовых кристаллитов в заглабленном слое даже после продолжительного (1 час) отжига при 1400°C не превышает 5 нм [94].

Графитизация аморфизованного слоя может быть инициирована не только квазистационарным отжигом в печи, но и лазерным облучением [95- 97]. Лазерное излучение, поглощаясь в аморфизованном слое, вызывает его нагрев, но в отличие от нагрева в печи, этот нагрев является нестационарным во времени и неравномерным в пространстве. Распределение по глубине плотности дефектов в приповерхностном имплантированном слое описывается асимметричной кривой [84], и столь же неравномерно изменяется в пространстве, как локальный коэффициент поглощения лазерного излучения, так и пиковая температура. Это несколько усложняет картину лазерного отжига имплантированного материала, но не влияет на основные закономерности процесса графитизации, рассмотренные выше.

Таким образом, ионная имплантация алмаза с последующим отжигом позволяет создавать в нем графитизованные области, имеющие произвольную форму в плоскости, параллельной поверхности кристалла, в то время, как максимальная глубина их расположения ограничена уровнем ~3 мкм. Толщина графитового слоя составляет обычно несколько сотен нанометров, но может быть несколько увеличена (до 1 мкм [98]) в результате лазерного облучения. К настоящему моменту различные исследователи продемонстрировали целый ряд возможных применений заглабленных графитовых микроструктур, формируемых с помощью данной методики: омические контакты [21-22],

инфракрасный излучатель [23], полевой эмиттер [24], скоростной болометр [25,26], детекторы рентгеновского излучения [27] и высокоэнергетичных пучков ионов [28]. Кроме того, химическое вытравливание графитизованного слоя позволяет также отделять от алмазного кристалла тонкие (1-3 мкм) пластины [27], формировать в алмазе оптические волноводы [28], пустотелые микроканалы [99] и микроэлектромеханические устройства [100].

1.3. Лазерно-индуцированная графитизация алмаза.

1.3.1. Поверхностная графитизация при лазерной абляции алмаза.

Вскоре после начала экспериментов по лазерному облучению алмазных кристаллов было обнаружено, что удаление (абляция) материала сопровождается почернением поверхности, предположительно вызванной ее графитизацией [101-102]. Позднее в работе [103] была предложена модель лазерной абляции поверхности алмаза, состоящая из двух стадий: 1) формирование тонкого графитового слоя на поверхности алмаза и 2) частичная абляция этого слоя. В каждом последующем импульсе нижняя граница графитизованного слоя смещается внутрь алмаза, а верхняя часть слоя испаряется, что обеспечивает неизменную толщину сформировавшегося графитового “поршня”. Продвижение нижней границы графитизованного слоя обеспечивается интенсивным нагревом прилегающего слоя алмаза за счет теплопроводности, что запускает сценарий термостимулированной графитизации. Данная модель, предложенная первоначально для эксимерного ArF лазера с длиной волны 193 нм, соответствующего однофотонному поглощению, была распространена позднее и на более длинноволновое излучение, генерируемое как другими эксимерными лазерами (XeCl [104], KrF

[105]), так и твердотельными лазерными системами, работающими в ближнем ИК и видимом диапазоне [106]. Важным следствием данной модели является то, что процесс многоимпульсной абляции алмаза практически не зависит от длины волны лазерного излучения. Это обусловлено тем, что поглощение излучения локализовано внутри графитового слоя, оптические свойства которого слабо варьируется внутри спектрального диапазона 200-1000 нм [107].

Графитовая природа непрозрачного слоя, формирующегося на поверхности алмаза при его лазерной абляции, подтверждается многочисленными данными спектроскопии комбинационного рассеяния (например, [108-109]). Если для спектра КР исходного алмаза характерен узкий пик на частоте $\sim 1332 \text{ см}^{-1}$, то типичными особенностями поверхностного модифицированного слоя являются характерные для нанокристаллического графита широкие пики с максимумами на частотах $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ (т.н. “disordered”, D пик) и $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ (“graphite”, G пик). Хотя в общем случае точное положение и ширина двух последних пиков сложным образом зависят от степени разупорядоченности структуры, а также от присутствия sp^3 -связанного углерода [110-111], соотношение между интегральными площадями D и G пиков часто используется для оценки среднего размера графитовых кристаллитов (типичные значения для лазерно-модифицированного слоя - 2÷5 нм). В некоторых работах [108-109] отмечалось также наличие в спектре КР лазерно-модифицированного слоя нескольких пиков с частотой менее 1332 см^{-1} , приписываемых нанокристаллическому (или сильно аморфизованному) sp^3 -связанному углероду.

Сложное, мультикомпонентное строение лазерно-модифицированного слоя подтверждается и результатами многих других исследований, несмотря на наличие определенных разногласий между ними. Так, при исследовании модифицированного слоя, индуцированного УФ наносекундными импульсами эксимерного лазера [112-113], было обнаружено, что химическое травление в серноокислом растворе хромпика, широко используемом для удаления графита, убирает лишь часть непрозрачного модифицированного слоя. Подобная

повышенная химическая стойкость характерна для алмазоподобных углеродных пленок, имеющих аморфную структуру с различным содержанием sp^2 и sp^3 связей, причем их химическая стойкость резко снижается при лазерно-индуцированной графитизации [114]. Однако, в отличие от упомянутых алмазоподобных пленок, оставшийся после травления модифицированный слой демонстрирует высокую электропроводность [112-113]. В работе [112] было измерено удельное сопротивление остаточного слоя ($\sim 10^{-4}$ Ом·см) и была обнаружена анизотропия электропроводности: максимальная и минимальная электропроводность вдоль взаимно перпендикулярных направлений отличалась в пять раз. Естественным следствием данной анизотропии представляется и сильная зависимость коэффициента пропускания остаточного слоя от направления поляризации линейно-поляризованного излучения [112]. Закономерное изменение структуры модифицированного слоя по толщине отмечалось и в работах [115-116], где для изучения поверхностного слоя алмаза, модифицированного фемтосекундным излучением, использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Согласно ПЭМ, верхний слой имеет преимущественно аморфную структуру, в то время как нижний слой, граничащий с алмазом, состоит из графитовых кристаллитов.

Мультипараметрическое исследование лазерно-модифицированного слоя, возникающего при абляции поверхности алмаза [117], установило, что главным лазерным параметром, определяющим толщину графитизированного слоя, является длительность импульса. Средняя толщина графитизированного слоя для ультракоротких импульсов (100 фс-100 пс) составляет порядка 30 нм и не зависит от длительности импульса, поскольку глубина слоя, прогреваемого лазерным импульсом, определяется оптической глубиной поглощения в графитизированном слое. Для более длинных импульсов (1 нс – 10 мкс), определяющую роль в проникновении тепловой волны вглубь материала играет теплопроводность материала, так что толщина графитизированного слоя растет с длительностью импульса пропорционально $(\chi_{\Gamma}\tau)^{1/2}$, где χ_{Γ} – температуропроводность графита, τ - длительность лазерного импульса.

Изменение длины волны в диапазоне 248 нм – 1078 нм не оказывают существенного влияния на толщину графитизированного слоя. Увеличение толщины графитизированного слоя с ростом плотности энергии не объясняет значительных (3-5 кратных) вариаций толщины графитизированного слоя от точки к точке на поликристаллическом CVD алмазе. В ряде случаев наблюдалось резкое (в 2-3 раза) изменение толщины слоя в пределах одного лазерного “отпечатка” (и при фиксированной плотности энергии) на границе двух соседних алмазных кристаллитов, возможно, имеющих различную пространственную ориентацию. Очевидно, что столь значительный разброс в толщине графитизированного слоя для различных кристаллических граней алмаза не может быть объяснен различиями в коэффициенте теплопроводности (для длинных импульсов) или оптическом поглощении (для коротких импульсов).

Дополнительные данные о влиянии кристаллической ориентации облучаемой поверхности алмаза на толщину графитового слоя были недавно представлены в [118-119]. При изучении поперечного сечения различных кристаллических граней на поликристаллической пластине, подвергнутой облучению 20 нс импульсами KrF эксимерного лазера, с помощью ПЭМ, было обнаружено 1.5 кратное превышение толщины графитизированного слоя на грани {111} относительно грани {001} при одинаковых условиях облучения: $l_{111}/l_{001}=580$ нм/380 нм или $l_{111}/l_{001}=250$ нм/160 нм в зависимости от плотности энергии в импульсе. Еще один интересный факт, касающийся лазерной графитизации на алмазной грани {111}, представлен в статье [116]. При облучении 100 фс импульсами с длиной волны 266 нм и плотностью энергии слегка превышающей порог графитизации, на поверхности {111} были обнаружены графитовые кристаллиты размером до 30 нм, базальная плоскость которых параллельна облучаемой поверхности алмаза. Такой результат поверхностной графитизации характерен скорее для квазистационарного отжига в печи [65, 67-68], чем для лазерно-индуцированной графитизации,

типичным итогом которой считаются хаотично ориентированные кристаллиты десятикратно меньшего размера.

Из представленного краткого обзора следует, что явление графитизации алмаза является неизбежным спутником и важным фактором лазерной обработки поверхности данного материала, независимо от используемой лазерной системы и параметров излучения. Единственным отступлением от данного правила является так называемый режим наноабляции алмаза или фотоиндуцированное лазерное травление алмаза [120-122], которое характеризуется экстремально низкими значениями скорости травления алмаза ($<10^{-3}$ нм/имп) и отсутствием видимых следов поверхностного графитового слоя. Важно подчеркнуть также, что влияние поверхностного графитизированного слоя, если он образовался, на многоимпульсную лазерную абляцию алмаза в значительной степени зависит от длительности лазерного импульса. В случае наносекундных и более длинных импульсов, толщина графитизированного слоя превышает 100 нм [117], так что он полностью экранирует нижележащий алмаз от излучения и кардинально изменяет базовые параметры процесса абляции, в частности, многократно снижает порог абляции материала [123-124]. Переход к пико- и тем более фемтосекундным импульсам сопровождается уменьшением средней толщины графитизированного слоя до ~ 30 нм и повышением эффективности нелинейного поглощения излучения в самом алмазе. Интенсивность излучения, прошедшего сквозь тонкий, полупрозрачный графитизированный слой, может оказаться достаточной для реализации подповерхностного оптического пробоя алмаза и появления заглубленных микроскопических графитовых включений, толщина которых превышает толщину поверхностного слоя. Экспериментально данный эффект может проявляться как аномально низкая прозрачность обработанной лазером алмазной поверхности (после удаления поверхностного графитизированного слоя) [124], появление выпуклости на облучаемой поверхности (из-за расширения возникшей графитизированной области) [116] или скачкообразный

рост ассоциированной с графитом компоненты комбинационного рассеяния при достижении определенного уровня плотности энергии [125].

1.3.2. Оптический пробой и фотостимулированная модификация алмаза.

Как следует из представленного выше обзора, свойства поверхностного графитизированного слоя, образующегося при абляции алмаза, были исследованы достаточно подробно, что обусловлено очевидным практическим интересом к прецизионной лазерной микрообработке алмаза. Значительно меньше внимания было уделено самому процессу возникновения этого слоя на поверхности, который в большинстве случаев (т.е. при использовании лазерного излучения с длиной волны более ~ 225 нм) обусловлен нелинейным поглощением излучения в алмазе и, таким образом, является частным случаем оптического пробоя в объеме алмаза. Из-за высокой стоимости, небольших размеров и сложности подготовки алмазных образцов к лазерным экспериментам, алмаз был мало задействован в большой экспериментальной работе по выяснению основных закономерностей лазерно-индуцированного пробоя, проводившейся в течение последних пятидесяти лет. Тем не менее, эти закономерности и основные механизмы взаимодействия лазерного излучения с широкозонными полупроводниками и диэлектриками (см. например [126-129]) должны быть справедливы и для алмаза. Действительно, имеющиеся экспериментальные данные о пороге оптического пробоя алмаза при различных параметрах лазерного излучения [29-30, 130-131] в целом хорошо согласуются с теоретическими представлениями, описывающими оптический пробой в других прозрачных материалах.

В частности, для лазерно-индуцированного повреждения алмаза характерен т.н. кумулятивный эффект [29, 106, 132], который состоит в снижении минимальной плотности лазерной энергии, вызывающей видимое

повреждение, при увеличении количества импульсов в тестовой серии. Подобный эффект наблюдался и для многих других прозрачных материалов, включая плавленный кварц [133], Al_2O_3 [134], CaF_2 и LiF [135]. Согласно общепринятому мнению, причиной данного эффекта является постепенное накопление внутренних структурных дефектов материала при облучении ниже порога оптического пробоя, которые, как правило, не удается выявить и идентифицировать, но которые способствуют снижению критической плотности энергии, необходимой для появления видимых повреждений материала. В обзоре [136] рассмотрены многочисленные возможные механизмы накопления дефектов в стеклах, для которых кумулятивный эффект был исследован, пожалуй, наиболее подробно в рамках усилий по повышению оптической стойкости оптических элементов для лазерной техники. При этом исследователям так и не удалось прийти к единому выводу о наиболее вероятном типе дефектов и механизме их накопления для лазерных импульсов видимого и ИК диапазонов. Применительно к коротким и ультракоротким лазерным импульсам, наибольшей популярностью пользуется предположение о накоплении неких точечных дефектов, способных эффективно ионизоваться при сравнительно низких интенсивностях (т.е. еще на переднем фронте лазерного импульса). Это означает рост концентрации начальных свободных электронов для развития электронной лавины, так что плотная, эффективно поглощающая излучение твердотельная плазма способна возникнуть при более низких уровнях плотности энергии.

Заметим, что применительно к алмазу, возможность генерации точечных дефектов при лазерном облучении доказана экспериментально на примере NV-центров (см., например [137-139]). Однако, на данный момент отсутствуют экспериментальные доказательства того, что эти или какие-либо другие точечные дефекты, способные генерироваться в алмазе, действительно способствуют снижению порога оптического пробоя.

Наиболее подробный анализ кумулятивного эффекта в алмазе представлен в работе [140]. Прежде всего, авторы рассмотрели возможность

постепенного термостимулированного роста субмикронного (т.е. неидентифицируемого с помощью оптического микроскопа) графитового включения. Опираясь на полученные ранее данные по ионизации алмаза ультракороткими лазерными импульсами [141], а также прямые измерения степени нагрева алмазной решетки после релаксации электронного возбуждения [142], показано, что нагрев алмаза лазерным излучением при плотностях энергии, характерных для кумулятивного режима, не обеспечивает термостимулированной графитизации алмаза. Более того, из приведенных теоретических оценок следует, что лишь достаточно большое графитовое включение (>15 нм) может быть нагрето лазерным излучением с подпороговой плотностью энергии до температуры в несколько тысяч градусов, необходимой для термостимулированной графитизации окружающего алмаза. Исходя из этого, авторы выдвинули предположение, что возникновение первичного включения, имеющего критический или сверхкритический размер, обеспечивается постепенным накоплением фотостимулированных структурных дефектов алмазной решетки. Возникновение таких дефектов, в частности, вакансий под действием ультракоротких лазерных импульсов в настоящее время не вызывает сомнений, поскольку именно это явление признано отправным пунктом лазерно-индуцированной генерации NV-центров [138]. В работе [143] представлен анализ механизмов генерации электрон-дырочной плазмы в алмазе под действием фемтосекундных лазерных импульсов, а также пути ее последующей релаксации, в том числе, с образованием точечных дефектов (вакансий и междоузлий), однако конкретные оценки плотности дефектов в зависимости от лазерной интенсивности получены не были. Таким образом, фактический масштаб аморфизации алмаза под действием лазерных импульсов, как и возможность возникновения нанометровых графитовых кластеров внутри лазерной каустики остаются пока под вопросом. В рамках экспериментов по ионной имплантации алмаза было установлено, что для полной или частичной (островковой) термостимулированной графитизации микроскопических областей алмаза необходима достаточно высокая

концентрация структурных дефектов (минимум $1 \div 9 \cdot 10^{22}$ вакансий на 1 см^3), которая на 1-2 порядка превышает максимальную концентрацию свободных носителей при лазерно-индуцированной ионизации алмаза [141]. Известно, что при более низких концентрациях дефектов, квазистационарный отжиг ведет в среднем к восстановлению поврежденной алмазной решетки. Последний сценарий, однако, не исключает возможности возникновения изолированных графитовых “капель” размером в несколько нанометров, которые не могли быть выявлены применявшимися экспериментальными методами.

Тема фотостимулированных структурных преобразований в алмазе не ограничивается предположительным механизмом кумулятивного режима графитизации, а включает в себя еще и вопрос о возможности сверхбыстрого и нетеплового фазового перехода алмаз-графит под действием интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов. Идея нетеплового механизма фазовых переходов состоит в том, что быстрая лазерно-индуцированная фотоионизация ультракороткими импульсами вызывает ослабление ковалентных связей между атомами. Это, в свою очередь, повышает мобильность атомов и снижает стабильность решетки, несмотря на то, что энергия электронного возбуждения еще не успела передаться кристаллической решетке [144]. Это может приводить к сверхбыстрому нарушению структуры кристаллической решетки, обратимому (плавление) или необратимому (аморфизация), что мгновенно отражается на пропускании и отражении материала, генерации гармоник, и других “быстрых” процессах, зависящих от состояния кристаллической решетки. Экспериментальное и теоретическое изучение данного вопроса было начато в конце 70-х годов и касалось вначале исключительно кремния и некоторых других полупроводников (GaAs, InSb). Позднее (в 90-х) сформировалось отдельное направление исследований, нацеленное на рассмотрение нетеплового перехода между двумя кристаллическими фазами: алмаз \rightarrow графит. В течение долгого времени эта активность ограничивалась теоретическими исследованиями [145-153], однако позднее она была дополнена и экспериментами [154-155]. Последняя публикация [155] содержит решающее

экспериментальное доказательство нетепловой природы лазерно-индуцированной графитизации алмаза при его облучении ультракороткими (52.5 фс) рентгеновскими (47.4 эВ) импульсами лазера на свободных электронах. Используя пробные 32 фс оптические импульсы, авторы продемонстрировали влияние рентгеновских импульсов накачки на временную динамику коэффициента пропускания материала: быстрое частичное снижение и восстановление в течение 300 фс при субкритической интенсивности импульса накачки и столь же быстрое, но более глубокое и необратимое падение пропускания выше порога графитизации. При этом величина порога графитизации и динамика изменения пропускания хорошо согласуются с теоретическими расчетами [152-153].

Согласно теоретической модели нетеплового процесса графитизации, необходимым условием реализации данного сценария является перевод $\sim 1.5\%$ валентных электронов в зону проводимости. В результате такого фотовозбуждения плотность свободных электронов в веществе должна достигнуть уровня $1.05 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, что соответствует критической плотности плазмы для излучения с длиной волны $\lambda = 324 \text{ нм}$. Для лазерного излучения видимого и ближнего ИК диапазона критическая плотность плазмы ниже ($n_c \sim 1/\lambda^2$), поэтому плазма становится непрозрачной для излучения задолго до достижения плотности свободных электронов, обеспечивающей реализацию нетеплового механизма графитизации. Поскольку для микрообработки объема алмаза, в том числе и в рамках данного исследования, используется именно такое, сравнительно длинноволновое лазерное излучение, с высокой степенью уверенности можно утверждать, что оптический пробой алмаза во всех интересующих нас случаях определяется исключительно термостимулированной графитизацией. Косвенно об этом свидетельствует и выбор уникального рентгеновского лазерного источника для экспериментальной демонстрации нетеплового механизма графитизации в работах [153-154].

Завершая анализ известных данных о модификации структуры алмаза при оптическом пробое, стоит упомянуть о том, что в работе [151] было впервые обращено внимание на один из важнейших аспектов локального фазового перехода алмаз→графит, происходящего глубоко внутри алмазного кристалла. Было отмечено, что расширение материала при лазерно-индуцированной графитизации неизбежно создает растягивающие механические напряжения в окружающей алмазной матрице. Если радиус возникшего графитового включения превышает некоторую критическую величину (согласно представленной оценке – примерно 2.3 нм), указанные механические напряжения оказываются выше порога прочности алмаза, что означает появление микротрещин вокруг модифицированной области. Исходя из полученной оценки “критического размера” включения, создание графитовых микроструктур в объеме алмаза неизбежно сопровождается его растрескиванием.

1.3.3. Протяженные графитизированные микроструктуры в объеме алмаза

Рассмотренная выше лазерная графитизация поверхности алмаза (**раздел 1.3.1**), как и процесс оптического пробоя, приводящий к возникновению микроскопических графитовых включений в объеме или на поверхности алмазного кристалла (**раздел 1.3.2**) имеют лишь опосредованное отношение к теме данной диссертационной работы, целью которой являлось изучение лазерно-индуцированного процесса формирования ***протяженных графитизированных микроструктур*** в объеме алмаза. Настоящим предметом представленных здесь исследований являлось то, что происходит с уже возникшим графитовым включением в процессе последующего лазерного облучения, а также внутренняя структура, свойства и возможные применения созданных таким образом протяженных микроструктур.

Единственное соответствующее указанной тематике сообщение [31], которое появилось до начала цикла публикаций по результатам диссертационной работы [A1-A20], описывало создание серии прямых графитизованных каналов диаметром ~ 20 мкм, насквозь проходящих через алмазный монокристалл с выходом на его противоположные грани. Каналы были созданы фемтосекундными лазерными импульсами ($\tau=215$ фс, $\lambda=780$ нм), путем перемещения образца вдоль лазерного пучка по направлению от лазера. Согласно представленным спектрам КР, материал внутри каналов представлял собой аморфный sp^2 -связанный углерод. Удельное электрическое сопротивление материала в каналах зависело от скорости движения фокуса, и минимальное значение составляло 1.5 Ом·см, что значительно ниже удельного сопротивления исходного алмаза ($\sim 10^{14}$ Ом·см), но многократно превышает удельное сопротивление поликристаллического графита ($0.8 \div 1$ мОм·см [92-93]). Спектры КР в сочетании с падением удельного сопротивления однозначно указывали на лазерно-индуцированную графитизацию в объеме алмаза.

Важные результаты более поздних работ сторонних исследователей, касающиеся различных аспектов лазерно-индуцированного микроструктурирования в объеме алмаза, приводятся и обсуждаются в соответствующих следующих разделах диссертации.

Глава 2. Условия и кинетика формирования графитизированных микроструктур в объеме алмаза

Данная глава посвящена обсуждению результатов экспериментального исследования условий и кинетики роста лазерно-модифицированной области внутри алмаза при многоимпульсном облучении в различных режимах. В **разделе 2.1** приведены детали экспериментов по лазерному микроструктурированию объема алмаза, включая описание использовавшихся алмазных образцов, задействованных лазерных систем, а также установки для создания и визуализации графитизированных микроструктур. Подробно рассмотрен также вопрос пространственного распределения плотности энергии в сфокусированном лазерном пучке и влиянии на него инструментальных оптических aberrаций (aberrации линз), сферической aberrации на входе в алмазную пластину и лазерной самофокусировки. В **разделе 2.2** вводится и обосновывается деление лазерно-индуцированных графитизированных микроструктур на дискретные и непрерывные с учетом обнаруженных отличий в условиях их возникновения и кинетике роста. **Раздел 2.3** посвящен экспериментам по измерению скорости роста непрерывных микроструктур в условиях фиксированного положения лазерной каустики. В **разделе 2.4** рассматривается движение фронта лазерно-индуцированной графитизации при равномерном одномерном перемещении лазерной каустики навстречу лазерному пучку. В данном разделе представлены данные о влиянии условий облучения (энергии лазерного импульса и скорости каустики) на смещение фронта графитизации относительно каустики, установившееся распределение энергии на фронте и диаметр формирующейся графитизированной нити; рассмотрены вопросы возможного появления разрывов нитей и их продольного расщепления. В **разделе 2.5** разбираются выявленные закономерности и возможные проблемы при формировании сложных трехмерных графитизированных микроструктур, включая массивы прямых параллельных

нитей, нити сложной формы и объемные микроструктуры. Раздел 2.6 суммирует основные результаты, изложенные в Главе 2.

2.1. Техника эксперимента

2.1.1. Материалы

В экспериментах использовались монокристаллы алмаза, полученные методом газофазного осаждения в плазменном СВЧ реакторе (Innovative Plasma Systems, Германия). Типичные размеры алмазных кристаллов составляли $4 \times 2 \times 1$ мм³. Шероховатость 4-х наибольших граней пластин, подвергнутых механической полировке, не превышала 5 нм. Концентрация азота в монокристаллах была оценена на уровне 1 млн^{-1} исходя из коэффициента поглощения на длине волны 270 нм.

2.1.2. Лазерные системы

Микроструктурирование объема алмаза в абсолютном большинстве экспериментов осуществлялось с помощью двух лазерных систем, генерирующих ультракороткие импульсы: Ti:сапфирового лазера (Tsunami, Spectra Physics) с регенеративным усилителем (Spitfire, Spectra Physics) или дискового мультирежимного Yb:YAG лазера (VaryDisk50, Dausinger+Giesen GmbH, Германия) (см. Таблицу 2.1). Первая система позволяла варьировать длительность лазерного импульса в диапазоне 130 фс - 5 пс при максимальной энергии импульса - 1 мДж, частоте следования импульсов - 1 кГц и длине

волны - 800 нм. Вторая система генерировала 1 пс и 10 нс импульсы с максимальной энергией 0.1 мДж на длине волны 1030 нм. Исходная частота следования импульсов составляла 200 кГц, но могла снижаться до 1-10 кГц с помощью внешней ячейки Погкельса. Эксимерный KrF лазер (импульс – 15 нс, длина волны 248 нм) использовался для формирования графитовых проводящих дорожек исключительно на поверхности алмазных пластин при создании электродов с трехмерной архитектурой.

Таблица 2.1. Лазерные системы, задействованные в экспериментах

Лазер	Ti:сапфир	Yb:YAG	KrF
Длительность импульса	100 фс – 5 пс	1 пс 10 нс	15 нс
Энергия импульса	10 нДж-1 мкДж	1-100 мкДж	1-50 мДж
Длина волны	800 нм	1030 нм	248 нм
Частота	1 кГц	1 -200 кГц	50 Гц
Распределение энергии в пятне	гаусс.	гаусс.	постоянное

2.1.3. Установка для микроструктурирования алмаза

Создание микроструктур в объеме алмаза и исследование кинетики их формирования осуществлялось с помощью установки, представленной на **Рисунке 2.1**. Алмазный кристалл помещался на 3-х координатный микропозиционер, управляемый персональным компьютером (ПК). Лазерный пучок фокусировался линзой (сферической или асферической) и проникал внутрь кристалла сквозь одну из полированных граней. Энергия импульса варьировалась с помощью аттенюатора, состоящего из полуволновой пластинки и призмы Глана (не показан). При необходимости, исходная частота

следования импульсов могла быть уменьшена с помощью ячейки Поккельса (также не показана), которая также позволяла формировать цуги импульсов заданной длины с постоянной амплитудой. Рост графитизированных микроструктур внутри алмазного кристалла контролировался с помощью системы видеосъемки, оптическая ось которой проходила перпендикулярно лазерному пучку через две полированные грани пластины. Излучение некогерентного осветителя фокусировалось с помощью конденсора в зону лазерного облучения. Изображение этой зоны формировалось с помощью микроскопического объектива (x20) и проецировалось на вход CCD камеры. Видеозаписи процесса формирования графитизированных микроструктур (25 кадров/сек) сохранялись в компьютере и в дальнейшем анализировались с целью изучения кинетики роста лазерно-модифицированной области.

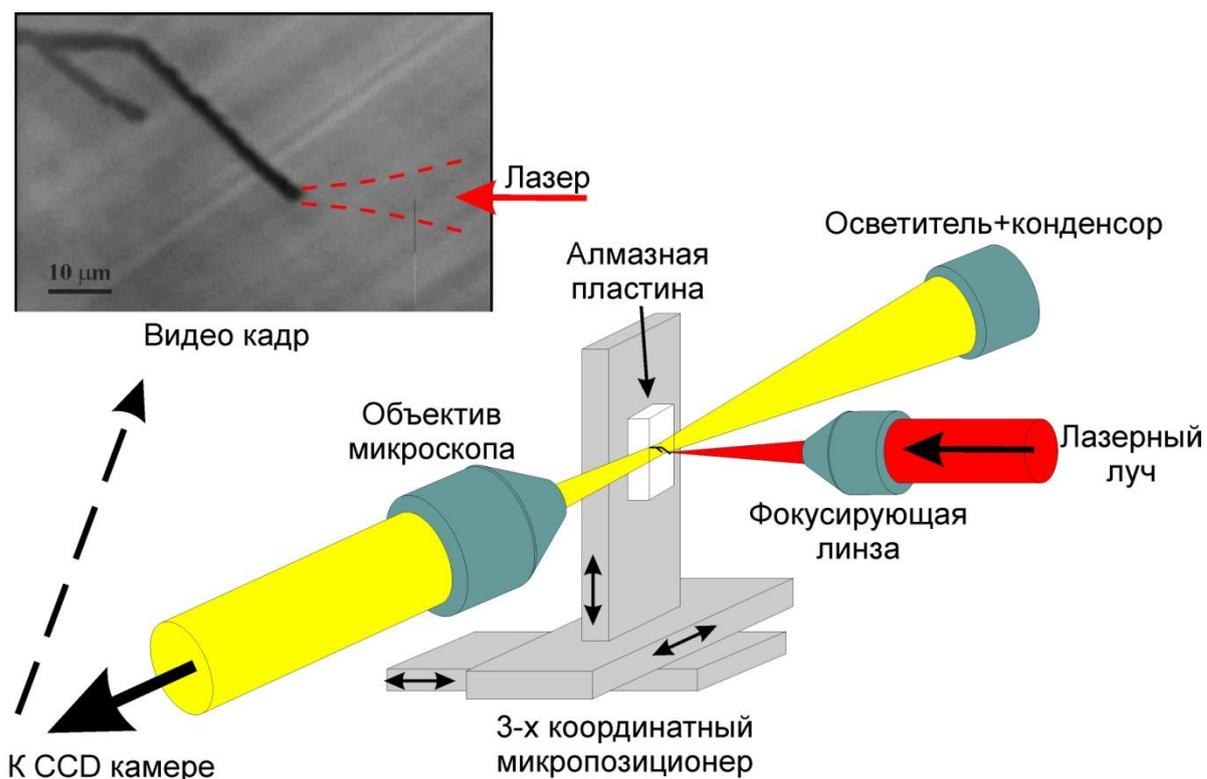


Рисунок 2.1. Схема установки для лазерного микроструктурирования объема алмаза.

2.1.4. Фокусировка лазерного излучения

Как будет показано ниже, локальная плотность энергии на оси лазерного пучка является одним из наиболее важных параметров, определяющих ход процесса лазерной графитизации в объеме алмаза. Данный параметр не может быть измерен непосредственно, но может быть вычислен, если известна энергия импульса и пространственное распределение энергии в сфокусированном пучке. Согласно техническим спецификациям, поперечный профиль пучка на выходе использованных твердотельных лазерных систем был близок к Гауссову распределению. Чтобы убедиться в этом, а также, чтобы исключить вероятность заметной трансформации сфокусированного пучка в результате оптических aberrаций или нелинейного взаимодействия с веществом, было предпринято специальное исследование.

Радиальный профиль плотности энергии Гауссова пучка задается формулой:

$$F = F_0 \cdot e^{-2r^2/w^2} \quad (2.1)$$

где F_0 – плотность энергии на оси пучка (далее, на оси Z), а w – т.н. гауссов радиус. Изменение гауссова радиуса вдоль оси Z , в том числе и при фокусировке гауссова пучка, описывается выражением:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{\lambda^2 z^2}{n^2 \pi^2 w_0^4}} \quad (2.2)$$

где n – коэффициент преломления среды, а w_0 – минимальный радиус пучка, λ – длина волны в вакууме. Соответственно, величину плотности энергии на оптической оси для заданной энергии импульса Q можно вычислить следующим образом:

$$F(z) = \frac{2Q}{\pi w(z)^2} = \frac{2Q}{\pi w_0^2 \left(1 + \frac{\lambda^2 z^2}{n^2 \pi^2 w_0^4}\right)} \quad (2.3)$$

В большинстве экспериментов, представленных в этой главе, использовались две асферические линзы: с длиной фокуса $f=15$ мм ($NA=0.09$) и

$f=6.2$ мм ($NA=0.36$). Для того, чтобы изучить фокусировку этими линзами лазерного излучения в воздухе, использовалась абляция специальной мишени (кремниевая пластина с напыленной тонкой пленкой аморфного углерода) одиночными импульсами с различной энергией. Для нескольких положений мишени на оси Z вблизи фокальной плоскости линзы была получена зависимость площади абляционного пятна от логарифма энергии импульса. Легко показать, что данная зависимость должна представлять собой линейную функцию, наклон которой равен w^2 , если выполняется соотношение (2.1) и граница абляционного пятна соответствует фиксированной плотности энергии. Таким образом, данная методика позволяет удостовериться в гауссовом профиле плотности энергии в любом выбранном поперечном сечении пучка и определить соответствующий гауссов радиус.

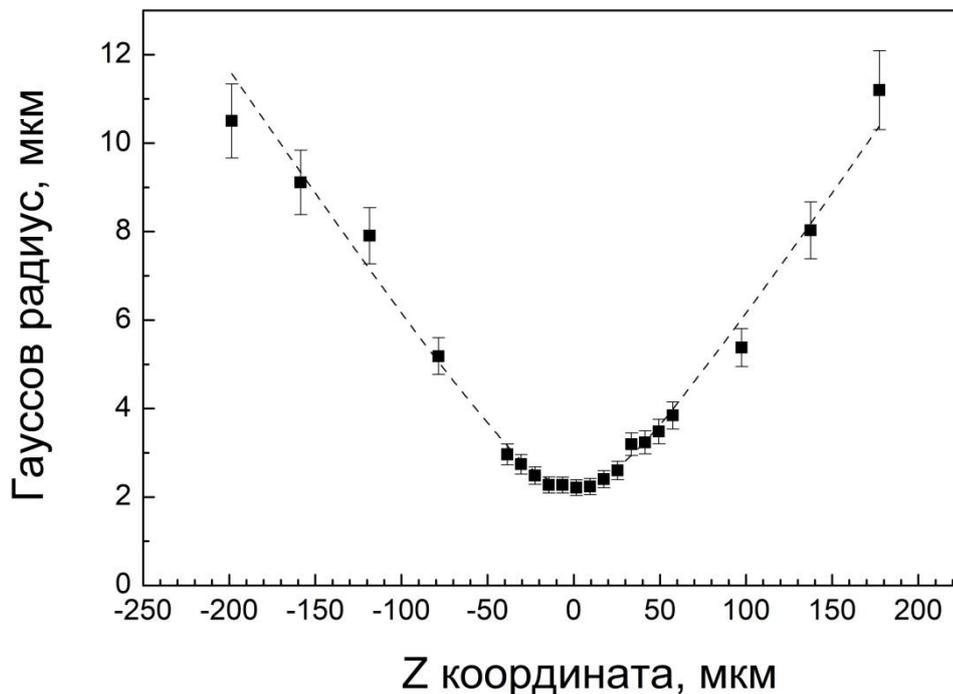


Рисунок 2.2. Зависимость гауссова радиуса лазерного пучка, сфокусированного в воздухе линзой с $NA=0.09$, от координаты Z , аппроксимированная с помощью формулы (2.2) при $w_0=3.15$ мкм (пунктир).

На **Рисунке 2.2** показана экспериментальная зависимость гауссова радиуса от координаты Z для низкоапертурной линзы ($NA=0.09$), а также ее успешная аппроксимация с помощью формулы (2.2). Этот результат

доказывает, что лазерный пучок, сфокусированный данной линзой, остается гауссовым и для него справедлива формула (2.3). Однако, применительно к другой использованной в экспериментах линзе с большей числовой апертурой ($NA=0.36$), аналогичное тестирование дало несколько иной результат, проиллюстрированный на **Рисунке 2.3**.

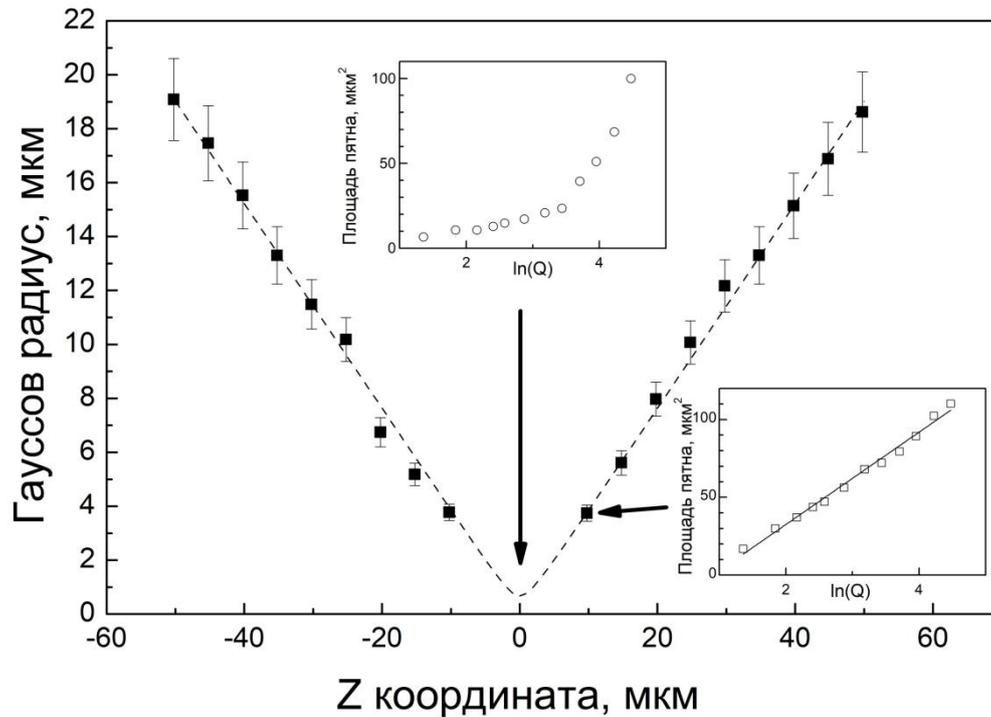


Рисунок 2.3. Зависимость гауссова радиуса лазерного пучка, сфокусированного в воздухе линзой с $NA=0.36$, от координаты Z , аппроксимированная с помощью формулы (2.2) при $w_0=0.67$ мкм (пунктир). Вставки демонстрируют зависимости площади абляционного пятна от логарифма энергии импульса в различных точках оси Z .

Отличие состоит в том, что экспериментальные зависимости площади абляционного пятна от логарифма энергии импульса могли быть аппроксимированы линейной функцией лишь в тех случаях, когда мишень располагалась на расстоянии ≥ 10 мкм от перетяжки каустики $z=0$ (см. правую нижнюю вставку на **Рисунке 2.3**). В этом случае также хорошо выполнялось выражение (2.2), о чем свидетельствует аппроксимация зависимости $w(z)$ пунктирной линией, соответствующей радиусу перетяжки $w_0=0.67$ мкм. Однако, в непосредственной близости от перетяжки ($-10 \text{ мкм} < z < 10 \text{ мкм}$),

поперечный профиль плотности энергии заметно отличается от гауссова распределения (см. верхнюю вставку на **Рисунке 2.3**), а значит формулы (2.1)-(2.3) оказываются неприменимы. Наиболее вероятной причиной обнаруженного локального искажения сфокусированного пучка вблизи фокальной плоскости являются aberrации, вносимые данной конкретной линзой.

Еще одним источником искажений волнового фронта гауссова пучка, сфокусированного внутри алмазной пластины, является эффект сферической aberrации, обусловленный преломлением сходящегося лазерного пучка на плоской границе воздух-алмаз. Данный эффект хорошо известен и проявляется при фокусировке излучения внутри любых прозрачных материалов [156-157]. Искажение волнового фронта приводит к снижению максимальной интенсивности в сфокусированном пучке и удлинению каустики, причем эффект усиливается по мере заглубления фокальной плоскости внутрь образца [158]. Последствия сферической aberrации в алмазе при использовании объектива с очень высокой апертурой ($NA=1.4$) были экспериментально исследованы в работе [159]. При этом была продемонстрирована возможность кардинального уменьшения данного эффекта при использовании адаптивной оптики (мембранного деформируемого зеркала и/или жидкокристаллического пространственного фазового модулятора). В рамках же данного исследования, методами численного моделирования было проанализировано влияние сферической aberrации на гауссов пучок, сфокусированный линзой с гораздо меньшей числовой апертурой ($NA<0.6$) [A13].

Основной результат численного моделирования эффекта сферической aberrации при низкоапертурной фокусировке внутрь алмаза представлен на **Рисунке 2.4**. Для характеристики последствий сферической aberrации в данном случае используется изменение максимальной интенсивности на оси пучка (т.е. в плоскости перетяжки каустики). Чтобы учесть не связанное со сферической aberrацией влияние числовой апертуры на максимальную интенсивность, результаты моделирования были нормированы так, что в

отсутствие искажений энергетического профиля пучка максимальная интенсивность равна единице. Подчеркнем, что преобразование исходного сферического фронта на границе сред воздух-алмаз не сопровождается мгновенной трансформацией энергетического профиля пучка; падение максимальной интенсивности нарастает постепенно, по мере заглубления фокальной плоскости внутрь алмаза. Максимальное заглубление в расчетах не превышало 2 мм, исходя из сравнительно небольших размеров коммерчески доступных синтетических монокристаллов алмаза.

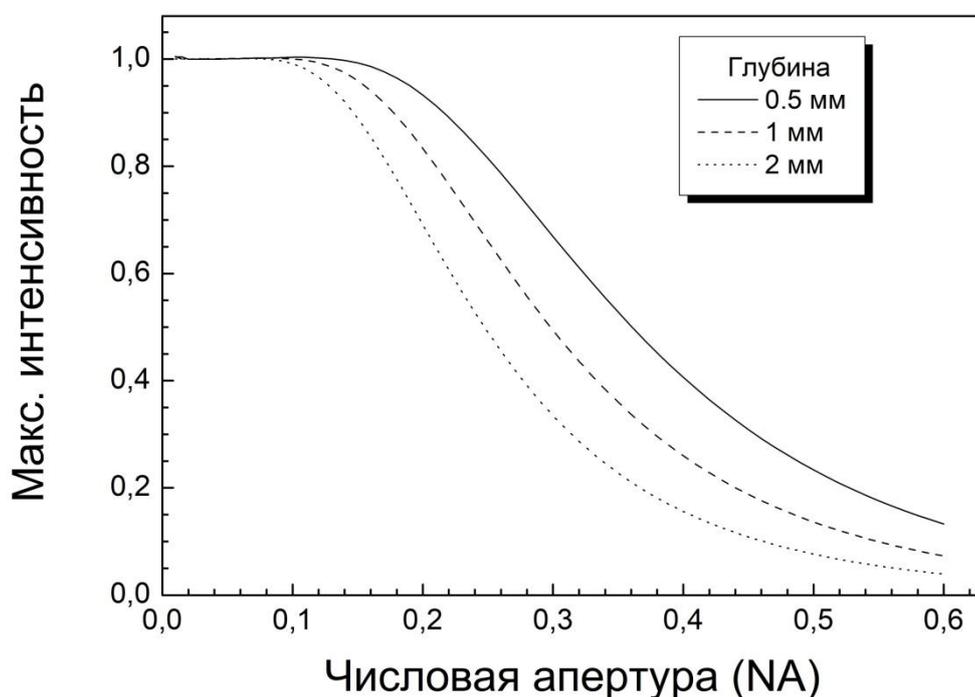


Рисунок 2.4. Зависимость нормированной максимальной интенсивности в пучке, сфокусированном внутри алмазной пластины, от числовой апертуры фокусирующей линзы для нескольких уровней заглубления фокальной плоскости.

Как следует из **Рисунка 2.4**, для указанной максимальной глубины фокуса сферическая aberrация не приводит к заметному изменению максимальной интенсивности при использовании линз с $NA < 0,1$. Если же максимальная глубина фокуса ограничена 0,5 мм, тот же эффект достигается при использовании линз с $NA < 0,16$. Применительно к описываемым ниже экспериментам по лазерному микроструктурированию алмаза, этот анализ

позволяет полностью пренебречь эффектом сферической абберации для одной из используемых линз с меньшей числовой апертурой ($NA=0.09$), но не для второй из них ($NA=0.36$).

Еще одним эффектом, способным сильно исказить энергетический профиль гауссова пучка, является т.н. эффект самофокусировки, обусловленный Керровской нелинейностью среды. Критическая мощность для самофокусировки [160] в алмазе составляет $P_{cr}=\alpha\cdot\lambda^2/(4\pi\cdot n_0\cdot n_2)\approx 810$ кВт, где геометрический фактор для гауссова пучка $\alpha=1.9$, линейный коэффициент преломления $n_0=2.4$, нелинейный коэффициент преломления $n_2\approx 5\cdot 10^{-20}$ м²/W [161]. Полученную оценку критической мощности необходимо сравнивать с суммированными в **Таблице 2.2** данными о минимальной мощности импульсов различной длительности, необходимой для оптического пробоя в объеме алмаза, рассчитанной по формуле: $P_{min}\approx(1-R)Q_{min}/\tau$, где R – коэффициент отражения границы воздух-алмаз, Q_{min} – минимальная энергия, необходимая для оптического пробоя, τ – длительность импульса по полувысоте. Из этого сравнения можно сделать вывод, что при заданных длительностях импульса и параметрах фокусирующей оптики, возникновения эффекта самофокусировки почти во всех случаях можно ожидать лишь при многократном превышении порога оптического пробоя алмаза. Лишь при использовании линзы с $NA=0.09$ для фокусировки импульсов с минимальной длительностью (140 фс) самофокусировка неизбежна уже при двукратном превышении порога оптического пробоя, что сужает возможности эксперимента. Представленный в работе [A13] анализ экспериментальных данных о локализации оптического пробоя в алмазе в зависимости от энергии импульса, а также теоретическая оценка степени искажения волнового фронта вследствие керровской нелинейности с помощью т.н. “ B -интеграла” [162], позволили уточнить этот вывод. Было показано, что даже если мощность импульса превышает критический уровень, зона формирования графитизированных микроструктур и зона интенсивной самофокусировки сильно разнесены в пространстве (первая

сдвинута ближе к источнику излучения). В результате, влияние эффекта самофокусировки на формирование микроструктур оказывается меньше, чем можно было ожидать, но для определения точной степени отклонения фактического значения плотности энергии от величины, вычисляемой по формуле (2.3), необходимы дополнительные расчеты.

Таблица 2.2. Минимальная мощность импульсов различной длительности, необходимая для оптического пробоя в объеме алмаза

Линзы	$\tau=140$ фс	$\tau=1$ пс	$\tau=5$ пс
NA=0.36	70 кВт	10 кВт	2 кВт
NA=0.09	400 кВт	65 кВт	15 кВт

Таким образом, результаты проведенных исследований фокусировки ультракоротких импульсов внутрь алмаза можно суммировать следующим образом:

- Для линзы с высокой числовой апертурой (NA=0.36) характерны значительные aberrации, возникающие как в самой линзе, так и при входе излучения в алмазную пластину, причем обусловленное ими отклонение фактического энергетического профиля лазерного пучка от предполагаемого гауссова профиля нарастает при приближении к перетяжке каустики. Условия для самофокусировки излучения возникают лишь при многократном превышении минимальной необходимой энергии импульса.

- При использовании линзы с числовой апертурой NA=0.09 влияние оптических aberrаций пренебрежимо мало. Однако, в экспериментах с лазерными импульсами длительностью 140 фс возможны искажения гауссова пучка из-за самофокусировки даже при сравнительно небольшом превышении порога оптического пробоя.

2.2. Дискретные и непрерывные микроstructures

Рассмотрение проблемы формирования графитизированных микроstructures внутри алмаза под действием ультракоротких лазерных импульсов целесообразно начать с наиболее простого случая – импульсно-периодического облучения с неподвижной заглубленной каустикой и постоянной энергией импульсов. Даже в этом простом случае, формирование микроstructures представляет собой протяженный во времени процесс, включающий в себя: 1) возникновение первичного графитового включения и 2) последующий рост графитизированной области навстречу лазерному пучку [A1].

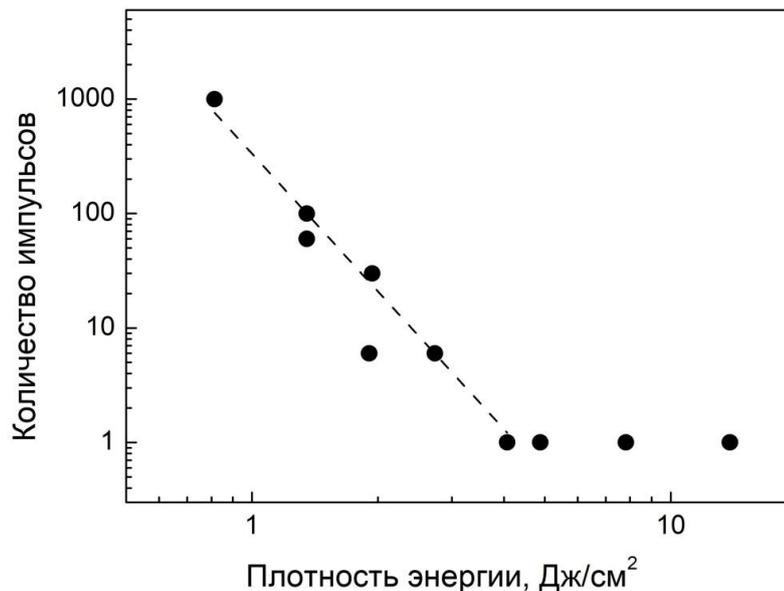


Рисунок 2.5. Зависимость количества лазерных импульсов, необходимых для возникновения оптического пробоя на поверхности поликристаллического CVD алмаза ($\lambda=1078$ нм, $\tau=300$ пс), от плотности энергии, аппроксимированная степенной функцией ($N_{min} \sim F^{-4}$).

Ранее, в разделе 1.3.2 упоминалось о кумулятивном эффекте при лазерно-индуцированном оптическом пробое алмаза, который состоит в том, что порог пробоя снижается при увеличении количества лазерных импульсов,

воздействующих на мишень. **Рисунок 2.5** иллюстрирует данный эффект при оптическом пробое на поверхности поликристаллического CVD алмаза. Если плотность энергии на поверхности образца превышает ≈ 4 Дж/см², видимое повреждение наблюдается уже после первого лазерного импульса. При меньшей плотности энергии, повреждение возникает лишь после нескольких импульсов. Минимально необходимое количество импульсов быстро растет с уменьшением плотности энергии, достигая 1000 импульсов для $F=0.8$ Дж/см². Пунктирная линия демонстрирует аппроксимацию экспериментальных точек степенной функцией $N_{min} \sim F^{-4}$, предложенную в работе [140].

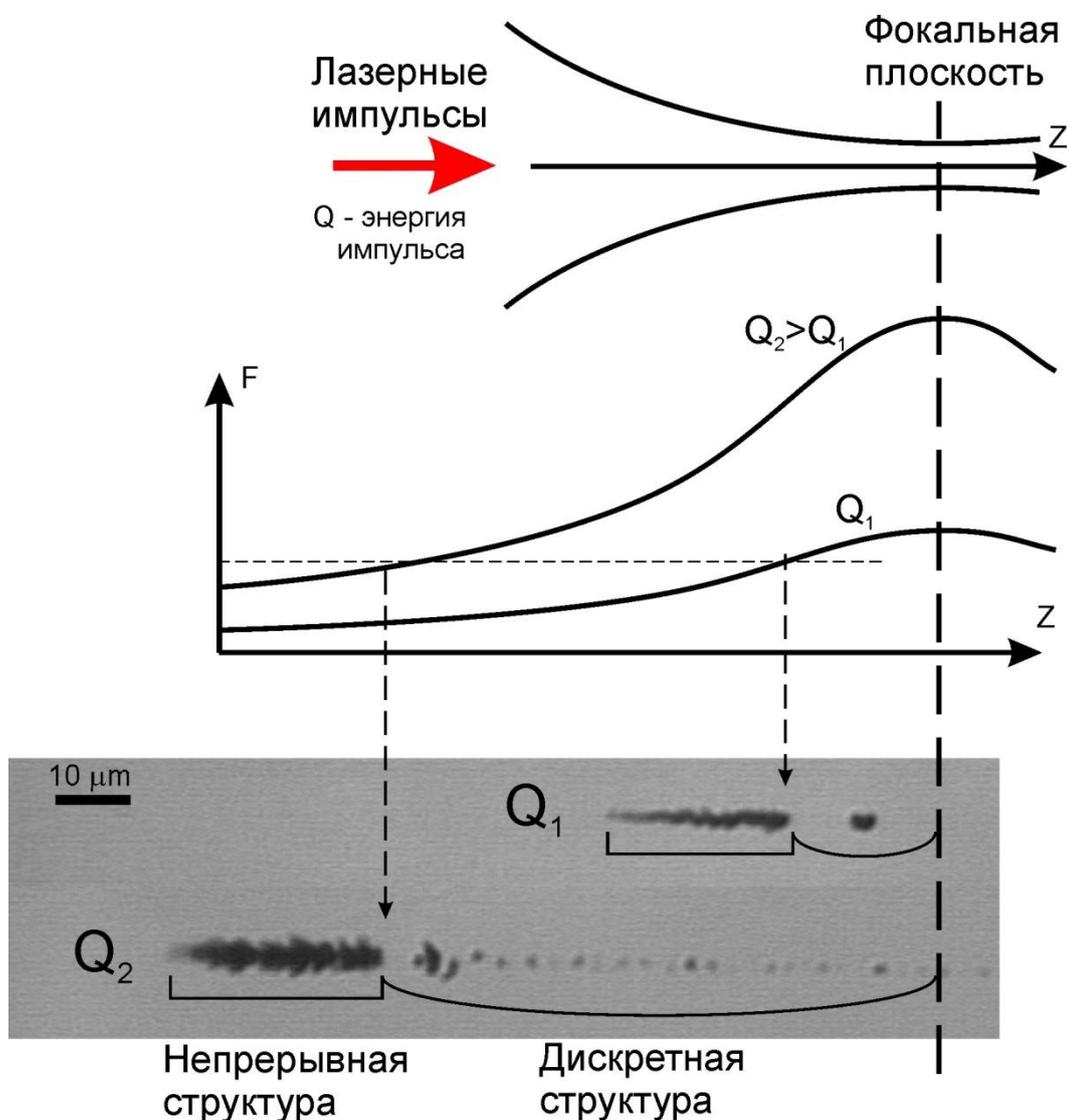


Рисунок 2.6. Примеры микроструктур, формирующихся при лазерном облучении с неподвижной каустикой ($\lambda=800$ нм, $\tau=140$ фс).

При фокусировке лазерного излучения в глубину алмазного кристалла минимально необходимое количество импульсов для оптического пробоя определяется максимальной плотностью энергии в пучке (т.е. в плоскости перетяжки каустики). При фиксированных условиях фокусировки лазерного пучка, максимальная плотность энергии в пучке пропорциональна энергии импульса. Более того, как схематически показано на **Рисунке 2.6** (верхняя часть), увеличение энергии импульса ($Q_1 \rightarrow Q_2$) сопровождается пропорциональным ростом локальной плотности энергии в каждой точке лазерной каустики.

Процесс увеличения графитизированной области при импульсно-периодическом лазерном облучении удобно описывать в терминах перемещения фронта графитизации от точки начального пробоя навстречу лазерному лучу. При фиксированном положении лазерной перетяжки скорость перемещения фронта постепенно падает до нуля, несмотря на продолжающееся лазерное облучение. Нижняя часть **Рисунка 2.6** иллюстрирует влияние изменения энергии импульса ($Q_2 > Q_1$) на финальный вид графитизированной микроструктуры (т.е. после полного прекращения ее роста). Первоначальный оптический пробой для обеих микроструктур возник вблизи лазерной перетяжки (правая часть изображения) и рост микроструктур был направлен влево. Представленные типичные микроструктуры состоят из двух частей: правой - дискретной, образованной несколькими изолированными графитовыми включениями, и левой - непрерывной, возникшей на более позднем этапе. Увеличение энергии импульсов ведет к увеличению финальной длины микроструктуры, в основном за счет ее дискретной части. При этом, граница между дискретной и непрерывной микроструктурами всегда соответствует примерно одному и тому же уровню локальной плотности энергии (см. среднюю часть **Рисунка 2.6**).

Дискретная часть микроструктуры представляет собой серию независимых оптических пробоев, возникших в процессе многоимпульсного облучения в разные моменты времени и на все большем удалении от перетяжки

лазерной каустики. Такое поведение является естественным результатом кумулятивного эффекта при оптическом пробое, поскольку более продолжительное облучение делает возможным возникновение пробоя в области каустики с меньшей локальной плотностью энергии, расположенной дальше от фокальной плоскости. При этом рост микроструктуры происходит только в одном направлении (навстречу лазерному пучку), поскольку графитизированные области блокируют дальнейшее распространение лазерного излучения. Данное объяснение хорошо согласуется с результатами количественного анализа экспериментальных данных об изменении скорости роста микроструктуры в зависимости от расстояния до перетяжки каустики (см. **Рисунок 2.7**).

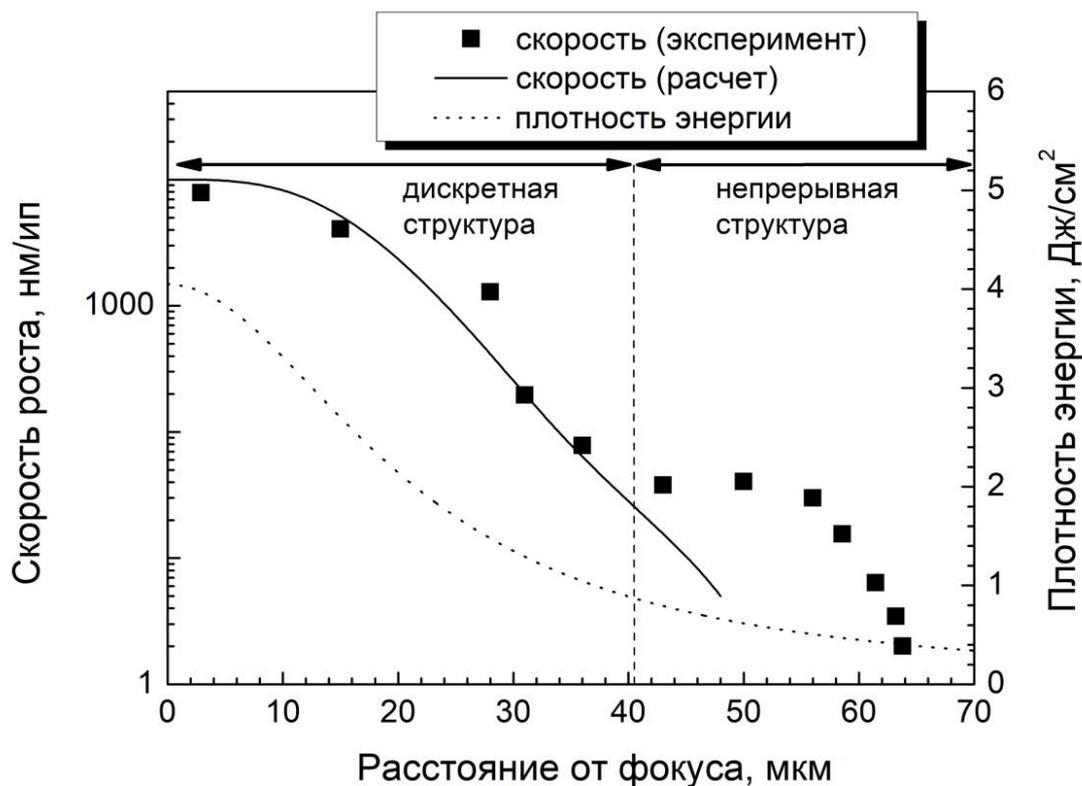


Рисунок 2.7. Экспериментальная зависимость скорости роста микроструктуры от расстояния до перетяжки каустики (квадраты) и результат расчета скорости перемещения зоны оптического пробоя из-за кумулятивного эффекта (непрерывная линия). Также показана зависимость плотности энергии на оси пучка от расстояния до перетяжки (точечная линия).

Экспериментальные точки (квадраты), характеризующие скорость смещения границы области графитизации, были получены путем покадрового анализа видеозаписи формирования одной из микроструктур. Основываясь на известной зависимости плотности лазерной энергии на оси пучка от расстояния до фокальной плоскости (точечная линия на **Рисунке 2.7**) и данных о минимальном количестве импульсов, необходимом для оптического пробоя в зависимости от локальной плотности энергии, представленных на **Рисунке 2.5**, была рассчитана ожидаемая скорость смещения зоны оптического пробоя в область меньших плотностей энергии из-за кумулятивного эффекта (непрерывная линия на **Рисунке 2.7**). Полученная кривая хорошо аппроксимирует экспериментальные данные на стадии формирования дискретной структуры, однако предсказывает многократно заниженную по сравнению с экспериментом скорость роста непрерывной графитизированной области.

Явное несовпадение на **Рисунке 2.7** модельной кривой с экспериментальными данными вне зоны формирования дискретной микроструктуры наглядно демонстрирует невозможность объяснения кинетики роста непрерывной графитизированной области в рамках кумулятивного эффекта. Подчеркнем, что объяснения требует не только “аномально” высокая скорость роста непрерывной графитизированной структуры, но и тот факт, что рост непрерывной структуры происходит в условиях, когда локальная плотность лазерной энергии оказывается ниже порога оптического пробоя алмаза (даже с учетом снижения этого порога при многоимпульсном облучении). Последнее означает, что формирование непрерывной структуры не может являться результатом “цепочки” оптических пробоев алмаза, расположенных вплотную друг к другу, и ставит вопрос о существовании альтернативного механизма лазерно-индуцированной графитизации.

Хотя определенные предположения о механизме формирования непрерывных микроструктур могут быть сформулированы уже на данном этапе, обсуждение этого вопроса целесообразно отложить до момента, когда

будут представлены все собранные экспериментальные данные о кинетике роста и внутренней структуре лазерно-модифицированной области (см. **Главу 4**). В то же время, уже имеющиеся данные позволяют ввести два новых термина, полезность которых станет понятна в ходе дальнейшего изложения. Во-первых, при описании роста графитизированной микроструктуры в процессе лазерного облучения будет использоваться термин “фронт графитизации”, обозначающий ту часть границы лазерно-модифицированной области, которая перемещается в данный момент навстречу лазерному пучку. Второй термин - “волна графитизации”, введенный по аналогии с известным понятием “волны горения”, подчеркивает непрерывное перемещение в пространстве зоны лазерно-индуцированной графитизации, расположенной на границе модифицированной области (т.е. на фронте графитизации). Заметим, что понятие “волны горения” связано не только с распространением экзотермической химической реакции, но нашло применение и в лазерной физике для описания сравнительно медленного (не в режиме ударной волны) расширения лазерно-индуцированного плазменного облака в газе [163].

2.3. Движение волны графитизации при неподвижной лазерной каустике

Для изучения движения волны графитизации в условиях неподвижной лазерной каустики была проведена серия экспериментов [A9], в которых осуществлялась видеофиксация процесса роста непрерывных микроструктур при различных энергиях лазерного импульса. В экспериментах также варьировалась длительность лазерного импульса (140 фс, 1 пс и 5 пс), а также ориентация оси лазерного пучка относительно кристаллографических осей монокристалла алмаза. Два исследованных варианта ориентации лазерного пучка (вдоль осей [110] и [100]) проиллюстрированы на **Рисунке 2.8**, включая

типичные примеры финальных микроструктур для различных энергий импульса.

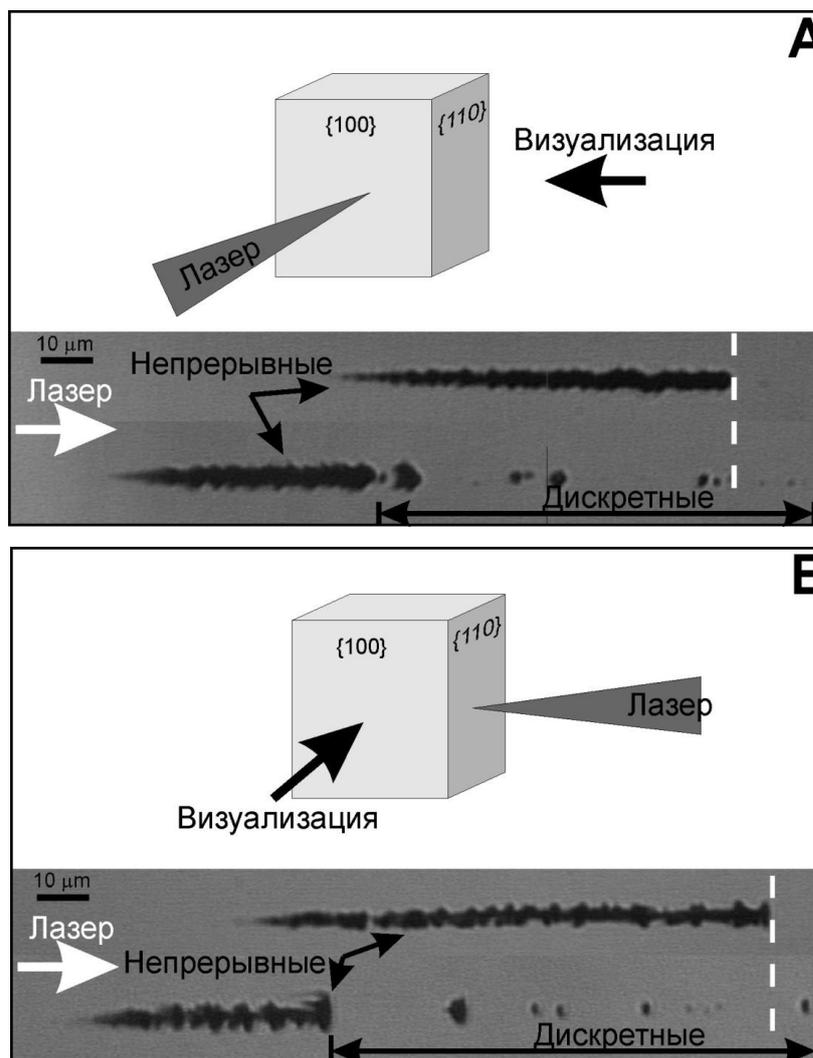


Рисунок 2.8. Условия экспериментов по изучению движения волны графитизации в условиях неподвижной лазерной каустики и примеры финальных микроструктур для двух вариантов ориентации лазерного пучка относительно кристаллографических осей алмаза.

Типичный набор экспериментальных зависимостей скорости перемещения фронта графитизации для нескольких значений энергии импульса при фиксированной длительности импульса (5 пс) и ориентации пучка (вдоль [110] оси кристалла) представлен на **Рисунке 2.9**. Для анализа видеозаписей использовались компьютерные методы обработки изображений (кадров), что позволило получить временные зависимости скорости перемещения фронта графитизации с высоким временным разрешением, которое определялось

частотой кадров видеозаписи (25 кадров/сек) и частотой лазерных импульсов (100 Гц). Вставка на **Рисунке 2.9** демонстрирует увеличенные участки двух кривых, где ясно видны быстрые хаотические осцилляции скорости во времени, которые накладываются на общую тенденцию к повышению скорости при увеличении локальной плотности энергии. Подчеркнем, что правая часть каждой скоростной зависимости соответствует началу роста соответствующей микроструктуры, а левая часть – прекращению этого роста.

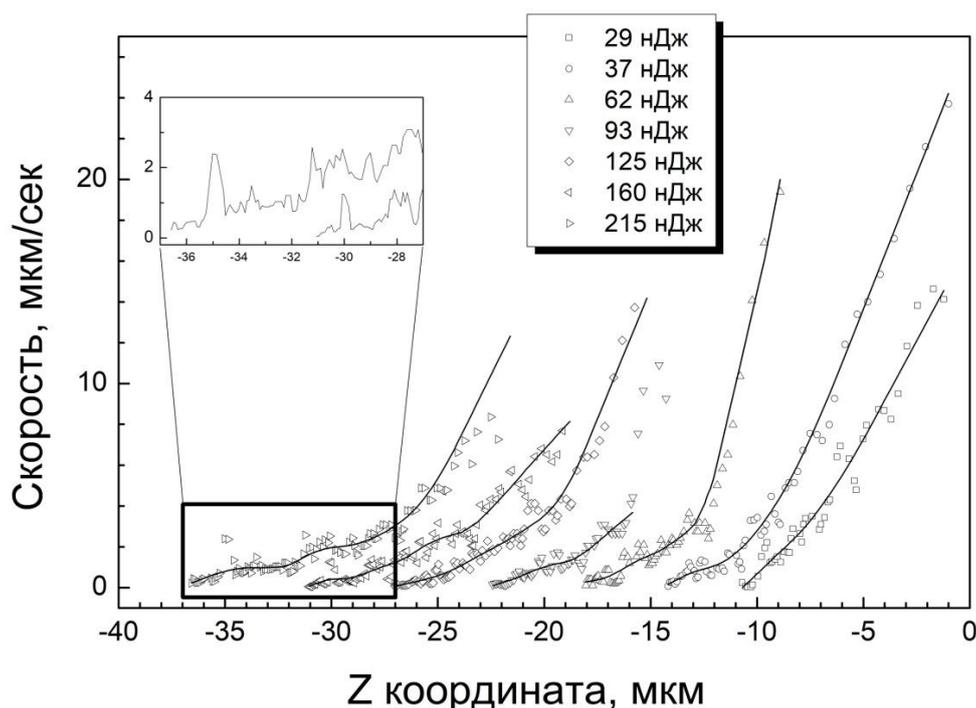


Рисунок 2.9. Экспериментальные данные по скорости движения фронта графитизации от перетяжки каустики ($Z=0$) навстречу лазерному пучку на непрерывных участках микроструктур для различных энергий лазерного импульса ($\tau=5$ пс, пучок параллелен оси [110]). Вставка в левом верхнем углу иллюстрирует быстрые хаотические флуктуации скорости. Непрерывные линии демонстрируют результат усреднения экспериментальных данных для последующего анализа.

Полученные экспериментальные данные были подвергнуты многоступенчатой компьютерной обработке, детальное описание которой можно найти в работе [А9]. На первом этапе, экспериментальные зависимости подвергались процедуре усреднения данных, чтобы отсеять упоминавшиеся выше хаотические осцилляции, не коррелирующие с монотонным изменением

локальной плотности энергии при изменении координаты Z . Результат усреднения показан на **Рисунке 2.9** непрерывными линиями.

Дальнейший математический анализ основывался на предположении, что плотность энергии на оси пучка ($F(z, Q_i)$) в любой точке каустики (z) пропорциональна энергии импульса (Q_i), т.е. справедливо выражение:

$$F(z, Q_i) = f_n(z) \cdot Q_i \quad (2.4)$$

где $f_n(z)$ – некая нормализованная плотность энергии. Данное выражение справедливо для сфокусированного лазерного пучка, в том числе подвергнутого абберационным искажениям волнового фронта, в отсутствие нелинейного взаимодействия с окружающей средой. Именно поэтому в описываемых экспериментах использовалась фокусирующая асферическая линза с высокой числовой апертурой ($NA=0.36$), что позволяло избежать самофокусировки пучка (см. **раздел 2.1.4**). Выполнение условия (2.4) означает, что семейство экспериментальных усредненных кривых $V_i(z, Q_i)$, представленное на **Рисунке 2.9**, определяется всего двумя неизвестными функциями - $V(F)$ и $f_n(z)$. Обе эти функции могут быть получены в процессе одновременной обработки всего массива данных путем последовательного приближения.

Сначала с помощью решения переопределенной системы линейных уравнений было получено начальное приближение зависимости плотности энергии от скорости, причем эта функция $F(V_k)$ была определена всего для нескольких дискретных значений V_k и номинирована в относительных единицах. Затем, приближенная функция $F(V_k)$ была аппроксимированная полиномом третьей степени и преобразована в набор функций $F(V_i(z))/Q_i$ путем подстановки в данный полином экспериментальных зависимостей $V_i(z)$ и деления результата на соответствующую величину энергии импульса. Указанные функции $F(V_i(z))/Q_i$, представленные на **Рисунке 2.10** символами различного типа, частично перекрываются и хорошо стыкуются друг с другом.

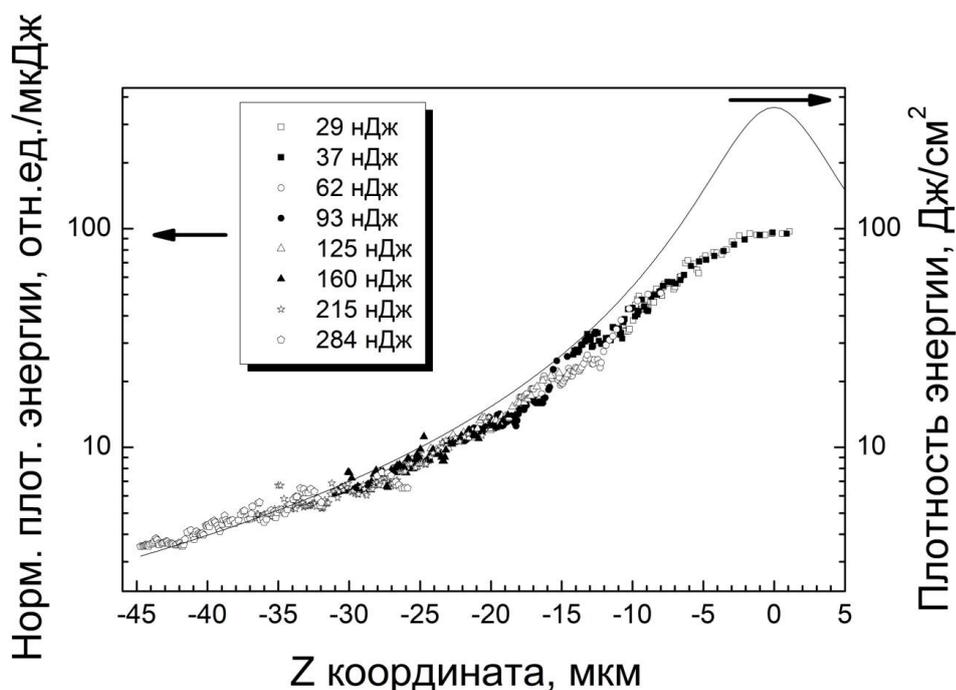


Рисунок 2.10. Зависимость нормированной плотности энергии (левая ось Y), «восстановленной» из экспериментальных данных по скорости фронта графитизации, от расстояния до перетяжки каустики, в сравнении с расчетным распределением плотности энергии в гауссовом пучке для энергии импульса 2.2 мкДж (правая ось Y).

На рисунке также показан расчетный осевой профиль плотности энергии гауссова пучка с радиусом перетяжки $w_0=0.67$ мкм при энергии лазерного импульса 2.2 мкДж. Напомним, что согласно предварительным исследованиям фокусировки лазерного пучка (см. **раздел 2.1.4**), именно при таком эффективном размере перетяжки лазерная каустика, создаваемая линзой с $NA=0.36$, адекватно описывается выражениями (2.2)-(2.3) для Гауссова пучка на расстоянии более 10 мкм от перетяжки. Сравнение представленного на **Рисунке 2.10** осевого энергетического профиля Гауссова пучка с вычисленной независимым методом кривой нормализованной плотности энергии приводит к аналогичному выводу: разница между двумя зависимостями не превышает амплитуды разброса данных на расстоянии более 15 мкм от перетяжки, в то время как в плоскости перетяжки формула (2.3) дает примерно в 3.5 раза завышенную оценку плотности энергии на оси каустики по сравнению с фактическим уровнем. Таким образом, использование достаточно сложной

методики математического анализа на большом массиве данных позволило получить независимую оценку локальной плотности энергии в различных точках каустики и нивелировать недостатки эксперимента, связанные с абберацией лазерного пучка при его прохождении сквозь фокусирующую оптику, а также границу воздух-алмаз.

После аппроксимации всего массива точек на **Рисунке 2.10** единой полиномиальной функцией, мы получили окончательную зависимость нормализованной плотности энергии от координаты $f_n(z)$, которая позволяет с помощью выражения (2.4) вычислить фактический осевой профиль плотности энергии для любой энергии импульса - $F(z, Q_i)$. Далее эти профили были скомбинированы с исходными экспериментальными данными по скоростям фронта графитизации $V_i(z, Q_i)$ (без использования процедур сглаживания и усреднения), чтобы оценить влияние локальной плотности энергии на скорость перемещения фронта графитизации в данной точке.

Финальные данные $V(F)$ для двух ориентаций лазерного пучка при длительности импульса 1 пс представлены на **Рисунке 2.11**. Наблюдаемый сильный разброс данных обусловлен упоминавшимися ранее быстрыми хаотическими осцилляциями скорости фронта графитизации. Для удобства анализа результатов массивы точек, относящихся к различным вариантам ориентации пучка вдоль алмазных осей, были аппроксимированы гладкими кривыми, показанными непрерывной (пучок параллелен оси [110]) и пунктирной (пучок параллелен оси [100]) линиями. Протестированный диапазон плотностей энергии можно условно разбить на два отрезка: при низких плотностях энергии ($0.4 \text{ Дж/см}^2 < F < 0.8 \text{ Дж/см}^2$) усредненная скорость фронта графитизации не зависит от ориентации пучка, а при высоких – ориентация пучка вдоль оси [110] обеспечивает более быстрый рост скорости фронта графитизации с плотностью энергии. При этом мы не обнаружили заметного (т.е. сравнимого с амплитудой разброса данных) изменения средней скорости фронта графитизации при варьировании длительности импульса от 140 фс до 5 пс.

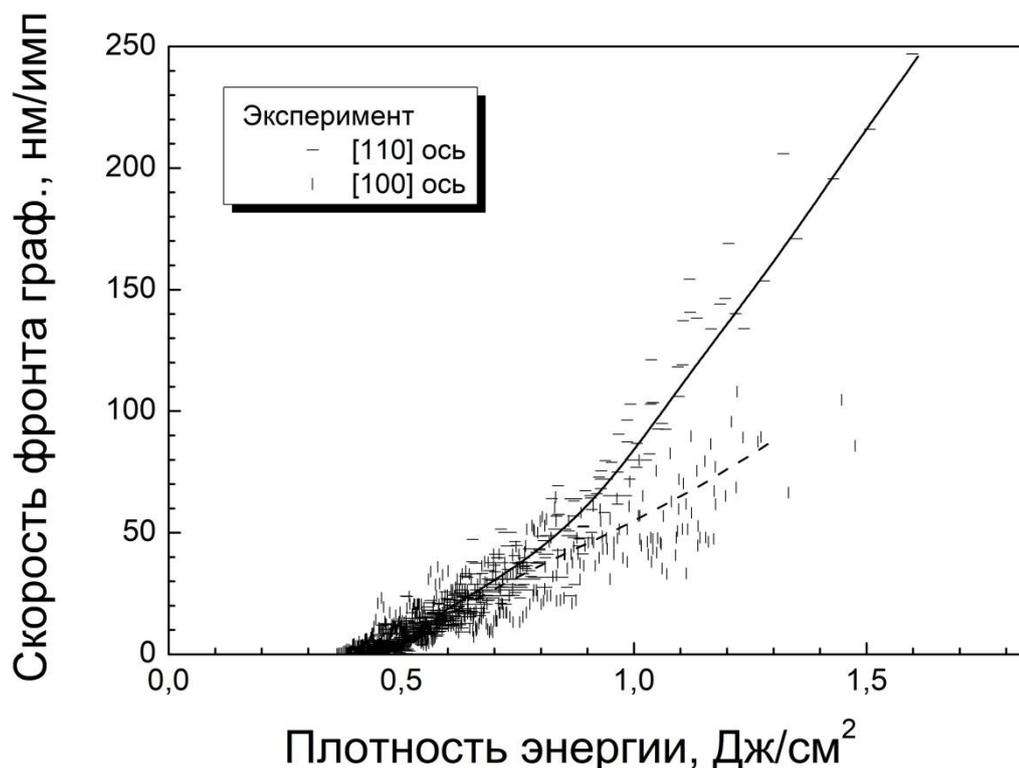


Рисунок 2.11. Скорость фронта графитизации при формировании непрерывной структуры как функция локальной плотности энергии на оси пучка для лазерных импульсов длительностью 1 пс и двух вариантов ориентации оси пучка относительно кристаллографических осей монокристалла алмаза. Непрерывная и пунктирная линии демонстрируют усредненные зависимости для ориентации пучка вдоль осей [110] и [100], соответственно.

Плотность энергии ($F_{gr}^l \approx 0.35$ Дж/см²), при которой скорость непрерывного движения фронта графитизации обращается в ноль, является фактически нижней границей диапазона, который обеспечивает формирование непрерывных графитизированных микроструктур в алмазе. Верхняя же граница данного диапазона (F_{gr}^h) соответствует переходу от дискретных микроструктур к непрерывным. Напомним, что формирование дискретных структур обусловлено смещением зоны оптического пробоя в область пониженной лазерной интенсивности благодаря кумулятивному эффекту, причем скорость этого смещения достигает нескольких микрон за импульс при высоких плотностях энергии, сравнимых с порогом пробоя алмаза одиночным импульсом (см. **Рисунок 2.7**). Каждое новое графитовое включение становится

источником волны графитизации, скорость которой, однако, не превышает долей микрона за импульс. Кроме того, каждое новое включение блокирует проникновение лазерного излучения к тем включениям, которые возникли раньше. Однако, по мере удаления от перетяжки каустики, постепенное снижение локальной плотности энергии вызывает быстрое падение скорости смещения зоны пробоя. Как следует из **Рисунка 2.7**, двукратное снижение плотности энергии на расстоянии 40 мкм от перетяжки вызывает падение скорости смещения больше, чем на два порядка величины. Когда скорость смещения зоны пробоя падает ниже уровня ~ 100 нм/имп, на первый план выходит распространение волны графитизации от последнего из возникших графитовых включений. Во многом это доминирование обусловлено намного более медленным (близким к линейному) снижением скорости волны графитизации роста при уменьшении локальной плотности энергии (см. **Рисунок 2.11**), по сравнению со скоростью смещения зоны пробоя. Таким образом, переход от дискретных к непрерывным микроструктурам происходит при достижении определенного уровня плотности энергии, обеспечивающего равенство скоростей фронта графитизации для двух механизмов.

Экспериментальные данные о верхней границе диапазона плотностей энергии, обеспечивающих формирование непрерывных микроструктур, суммированы на **Рисунке 2.12**. В отличие от нижней границы данного диапазона (F_{gr}^l), которая обозначена пунктирной линией и практически не зависит от условий эксперимента, для верхней границы (F_{gr}^h) характерны значительные (в 1.5-2 раза) хаотические флуктуации при варьировании энергии импульса, определяющие наблюдаемый разброс значений. Вероятно, это связано как с нестабильностью скорости фронта графитизации при высоких плотностях энергии (см. **Рисунок 2.11**), так и с вариацией величины порога пробоя алмаза от точки к точке.

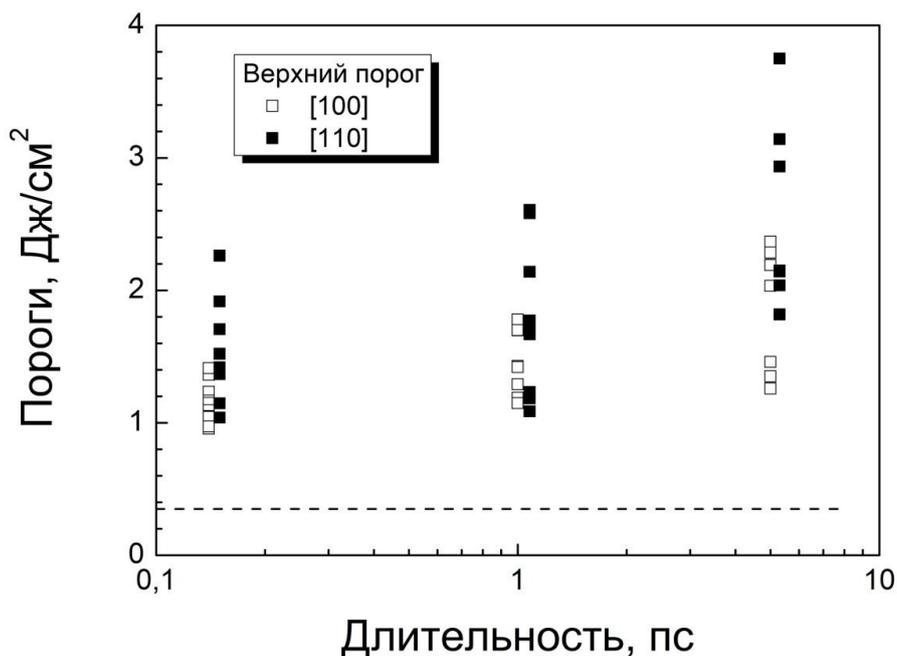


Рисунок 2.12. Нижняя граница (пунктир) и верхняя граница (квадраты) диапазона плотностей энергии, в котором возможно формирование непрерывных графитизированных микроструктур при различных длительностях лазерного импульса и ориентации лазерного пучка в алмазном кристалле.

Можно проследить определенные тенденции в изменении среднего значения верхней границы в зависимости от условий облучения. Так, увеличение длительности импульса от 140 фс до 5 пс вызывает рост верхнего порога в среднем примерно в 1.5 раза. Кроме того, верхний порог формирования непрерывных структур оказывается в среднем в 1.5-2 раза выше, если лазерный пучок ориентирован вдоль алмазной оси [110]. Первая из перечисленных тенденций, по-видимому, связана с медленным ростом порога оптического пробоя при увеличении длительности импульса. Хотя прямых измерений порога оптического пробоя для фиксированного числа лазерных импульсов на данном монокристалле алмаза не проводилось, именно такое поведение порога пробоя в указанном диапазоне длительностей импульса было зафиксировано ранее в случае поликристаллического CVD алмаза [А6]. Что касается влияния ориентации лазерного пучка на величину верхнего порога, то оно очевидно связано с более высокими скоростями роста непрерывной

структуры для ориентации [110], из-за чего баланс между скоростью смещения зоны пробоя и скоростью непрерывной волны графитизации достигается при более высоких плотностях энергии.

2.4. Распространение волны графитизации при равномерном одномерном движении лазерной каустики

Длина микроструктур, создаваемых в условиях неподвижной лазерной каустики, не превышает нескольких десятков микрон, что делает их малоинтересными для абсолютного большинства практических приложений. Способ увеличения размера лазерно-индуцированных микроструктур внутри прозрачных материалов хорошо известен и заключается в контролируемом перемещении лазерной каустики внутри образца (т.н. лазерное рисование). В данном разделе будет рассмотрен один из наиболее простых режимов лазерного рисования в объеме алмаза, активно используемый для практических приложений – равномерное перемещение лазерной каустики внутри алмазного кристалла навстречу лазерному пучку, позволяющее формировать прямые графитизированные нити произвольной длины.

Основываясь на концепции распространения лазерно-индуцированной волны графитизации в алмазе, а также исходя из наработанного практического опыта лазерного рисования прямых графитизированных нитей [A2-A4], было сформулировано несколько вопросов, ответы на которые предполагалось получить в ходе описанных ниже экспериментов [A15]:

- 1) Как спонтанное распространение непрерывной волны графитизации при импульсно-периодическом лазерном облучении графитизированной области согласуется с принудительным равномерным перемещением лазерной каустики?

- 2) Как варьируемые в эксперименте параметры (энергия лазерного импульса и скорость движения лазерной каустики внутри образца) влияют на локальную плотность энергии на фронте графитизации, которая предположительно определяет ход лазерно-индуцированной модификации алмаза?
- 3) Почему формирование непрерывных графитизованных нитей возможно лишь в ограниченном диапазоне скоростей движения образца?

Для формирования графитизированных нитей использовались лазерные импульсы длительностью 150 фс ($\lambda=800$ нм), причем ось лазерного пучка, сфокусированного асферической линзой ($f=15$ мм), была ориентирована перпендикулярно грани $\{100\}$ монокристалла алмаза согласно схеме облучения/визуализации, показанной на **Рисунке 2.8а**. Первоначально перетяжка лазерной каустики располагалась в воздухе позади кристалла на таком расстоянии от задней грани, чтобы исключить оптический пробой алмаза при заданной энергии импульса. Через некоторое время после начала равномерного движения кристалла вдоль оси пучка по направлению от фокусирующей линзы, плотность энергии на задней грани увеличивалась настолько, что происходил оптический пробой. Начиная с этого момента, движение фронта графитизации фиксировалось с помощью видеосъемки вплоть до остановки перемещения кристалла с одновременным прекращением лазерного облучения. Последующая компьютерная обработка видеозаписи позволяла, в частности, получить зависимость скорости фронта графитизации (движущегося конца нити) от длины нити, типичный пример которой представлен на **Рисунке 2.13**.

Как и в случае неподвижной лазерной каустики (см. **Рисунок 2.9**), скорость фронта при равномерном движении каустики изменяется во времени немонотонно, демонстрируя хаотические флуктуации. На начальном этапе скорость фронта графитизации в большинстве экспериментов превышала скорость перемещения перетяжки каустики внутри алмаза, значение которой показано на **Рисунке 2.13** точечной линией. Необходимо учитывать, что скорость перемещения перетяжки (V_f), на которую мы будем ссылаться в

последующем описании, заметно превышает скорость перемещения алмазного кристалла (V): $V_f = V \cdot n$, где $n = 2.4$ - коэффициент преломления алмаза. В течение некоторого переходного периода наблюдалось снижение средней скорости фронта графитизации (сплошная линия) до уровня, соответствующего скорости перемещения перетяжки каустики, на котором и происходила стабилизация.

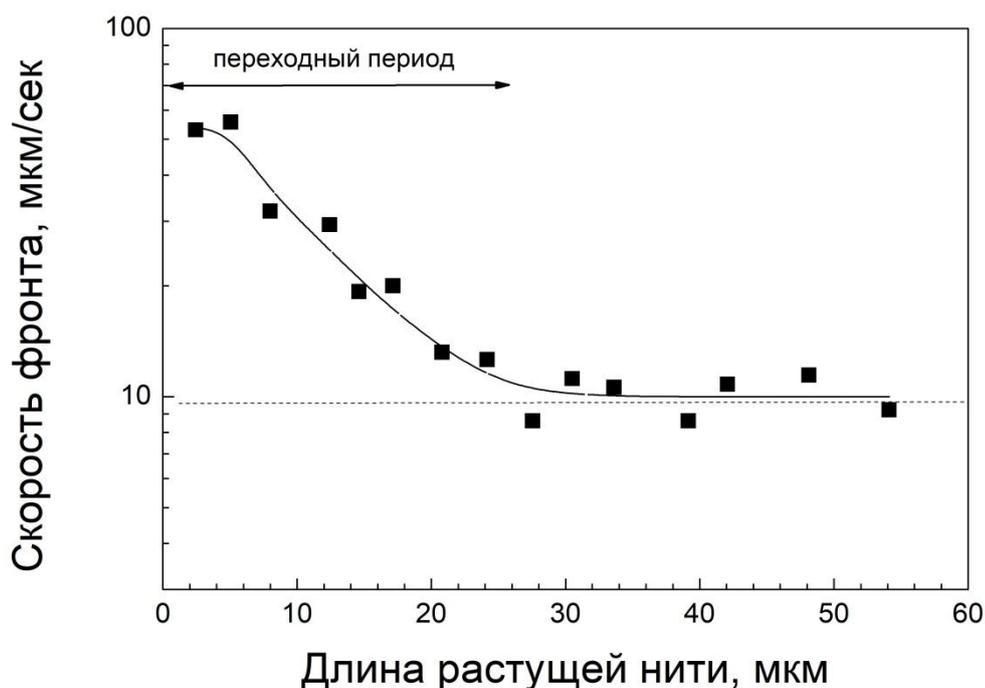


Рисунок 2.13. Типичная зависимость скорости фронта графитизации от длины растущей графитизированной нити (сплошная линия — результат усреднения экспериментальных точек, точечная линия — скорость каустики).

Достижение стабильного равенства скорости фронта графитизации и скорости перемещения перетяжки каустики означает также стабилизацию расстояния между ними, которое будет обозначаться в дальнейшем как L_{eff} . Для того, чтобы определить значение данного параметра для каждой из протестированных комбинаций скорости перемещения перетяжки ($V_f = 2.4 \div 72$ мкм/сек) и энергии лазерного импульса ($Q = 98 \div 331$ нДж), использовалась следующая процедура, проиллюстрированная на **Рисунке 2.14**. Окончание лазерного облучения с одновременным прекращением перемещения кристалла вдоль оси пучка (оси Z), фиксировало величину L_{eff} . После этого кристалл смещался на небольшое расстояние в перпендикулярном направлении (вдоль

оси Y), энергия импульса уменьшалась до минимального уровня, достаточного для возникновения оптического пробоя в алмазе ($Q \sim 65$ нДж), и производилось кратковременное облучение с неподвижной каустикой. Оптический пробой в этом случае происходил вблизи положения перетяжки каустики. Низкоэнергетическое облучение с одновременным смещением вдоль оси Y повторялось несколько раз, после чего измерялось среднее расстояние между левым концом этих коротких микроструктур (т.е. местом локализации начального оптического пробоя) и правым концом ранее созданной нити. Измеренная таким образом величина L_{eff} использовалась для вычисления осевой плотности энергии на фронте графитизации с помощью выражения (2.3).

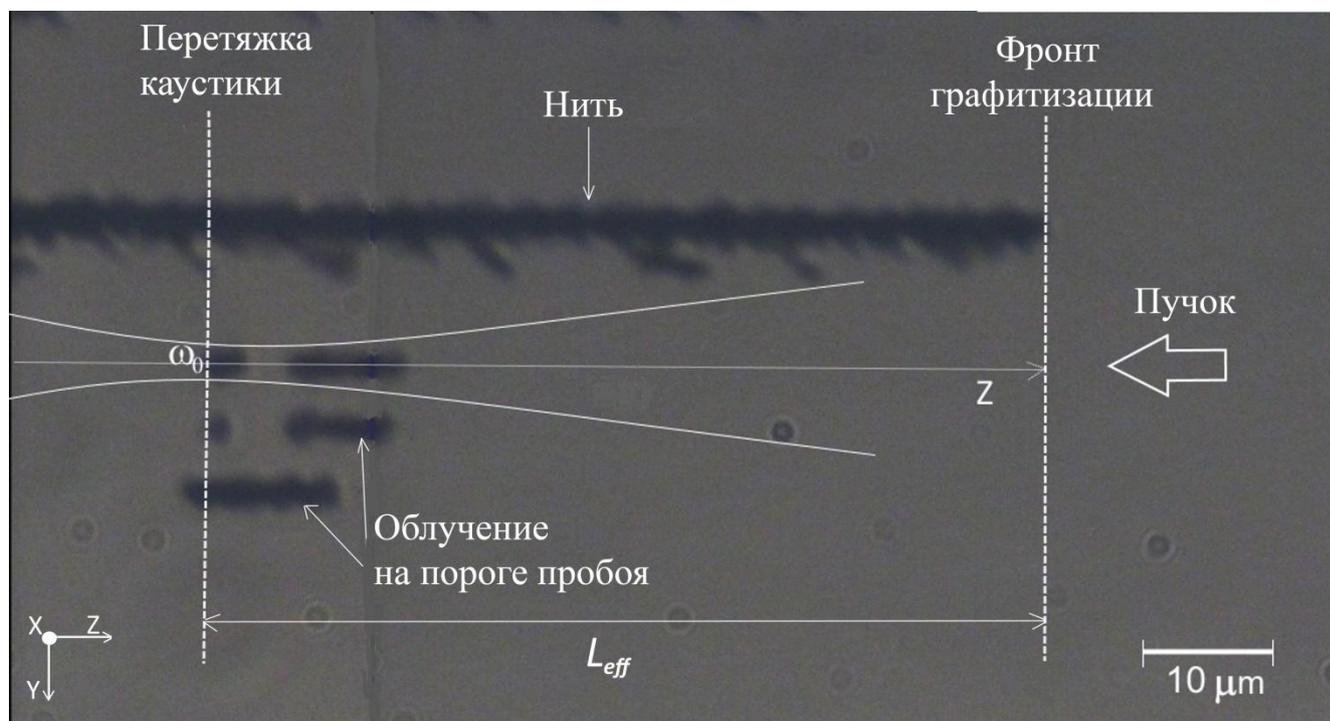


Рисунок 2.14. Иллюстрация к описанию процедуры определения дистанции между фронтом графитизации и перетяжкой лазерной каустики во время равномерного движения каустики.

Полученные в эксперименте зависимости величины L_{eff} и расчетной плотности энергии на фронте графитизации от скорости движения каустики представлены на **Рисунке 2.15а** и **Рисунке 2.15б**, соответственно. Увеличение скорости движения каустики приводит к уменьшению расстояния между перетяжкой и фронтом графитизации, что ведет к повышению плотности

энергии на фронте графитизации. С учетом уравнивания скоростей фронта графитизации и перетяжки лазерной каустики после переходного периода, график на **Рисунке 2.15б** аналогичен зависимости скорости фронта графитизации от локальной плотности энергии при фиксированных условиях фокусировки, представленной на **Рисунке 2.11**. Данные графики проясняют механизм самосогласованной синхронизации распространения волны графитизации с принудительным равномерным движением перетяжки лазерной каустики, обеспечивающий уравнивание их скоростей (см. **Рисунок 2.13**).

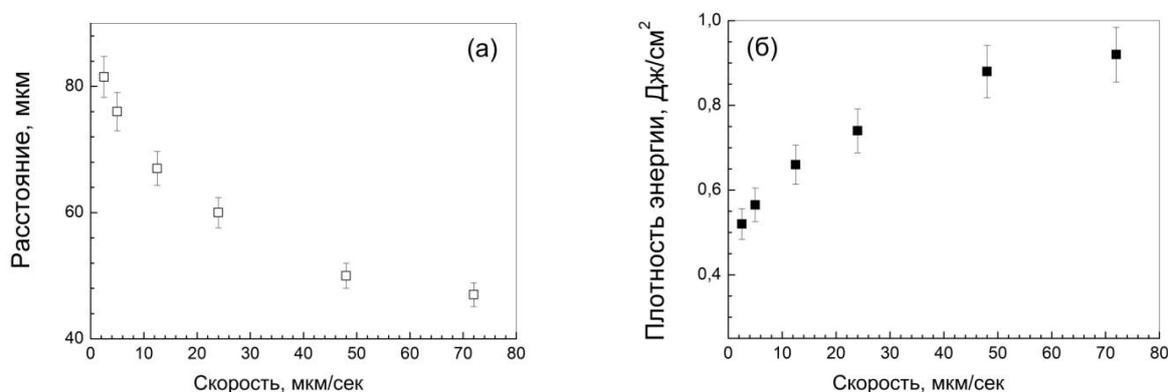


Рисунок 2.15. Влияние скорости перетяжки каустики на расстояние между фронтом графитизации и перетяжкой (L_{eff}) (а) и осевую плотность энергии на фронте графитизации (б) ($Q=168$ нДж).

Итак, начальный оптический пробой на задней грани алмазного кристалла происходит в тот момент, когда из-за приближения к ней перетяжки каустики локальная плотность энергии вырастает до уровня, достаточного для оптического пробоя при многократном облучении (ранее мы определили данную величину как F_{gr}^h). Как и в случае неподвижной каустики, графитизированное включение, возникшее в результате пробоя, располагается *перед* перетяжкой (т.е. ближе к лазерному источнику). Последующее облучение вызывает распространение волны графитизации навстречу лазерному пучку с некоторой скоростью, определяющейся величиной F_{gr}^h . Если данная скорость оказывается выше скорости движущейся позади перетяжки, как на **Рисунке 2.13**, расстояние между ними начинает увеличиваться. Это вызывает

постепенное снижение плотности энергии на фронте графитизации, что, в свою очередь, замедляет движение фронта. Постепенное падение скорости фронта графитизации продолжается до тех пор, пока скорость фронта не сравняется со скоростью перетяжки, что означает стабилизацию положения фронта относительно перетяжки. Чем больше исходная разница в скоростях, тем на большее расстояние должен “отодвинуться” от перетяжки фронт графитизации до момента синхронизации, и тем меньший уровень плотности энергии на фронте графитизации при этом достигается. Таким образом, именно скорость движения перетяжки определяет плотность энергии на фронте графитизации в установившемся режиме лазерного рисования, несмотря на то, что данный параметр никак не влияет на распределение энергии в лазерной каустике.

Парадоксальным образом, плотность энергии на фронте графитизации мало зависит от второго варьировавшегося в эксперименте параметра - энергии лазерного импульса (см. **Рисунок 2.16б**, где пунктиром показан средний уровень), несмотря на то, что именно этот параметр оказывает определяющее влияние на распределение лазерной интенсивности в каустике (см. **Рисунок 2.6**). Рост энергии импульса приводит лишь к увеличению установившегося расстояния между фронтом графитизации и перетяжкой (см. **Рисунок 2.16а**), при котором достигается такая плотность энергии на фронте графитизации, которая обеспечивает равенство скоростей фронта и перетяжки.

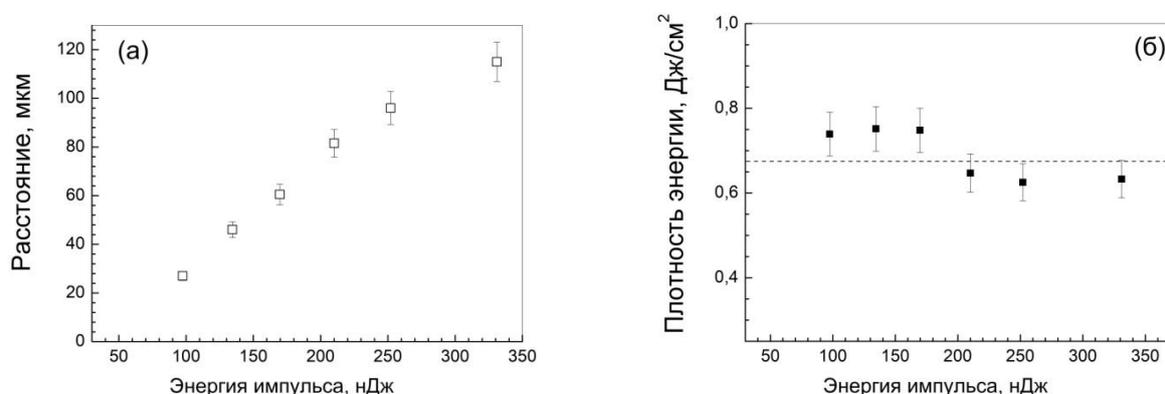


Рисунок 2.16. Влияние энергии импульса на расстояние между фронтом графитизации и перетяжкой (L_{eff}) (а), а также на осевую плотность энергии на фронте графитизации (б) ($V_f=24$ мкм/сек).

Необходимым условием реализации описанного выше механизма самосогласованной синхронизации волны графитизации с равномерным движением перетяжки является превышение начальной скорости волны графитизации, соответствующей порогу оптического пробоя алмаза F_{gr}^h , над скоростью движения перетяжки. Данное условие не выполнялось в наших экспериментах для двух наиболее высоких значений скорости перетяжки (48 мкм/сек и 72 мкм/сек), результатом чего стало формирование прерывистых графитизированных нитей (см. **Рисунок 2.17а**).

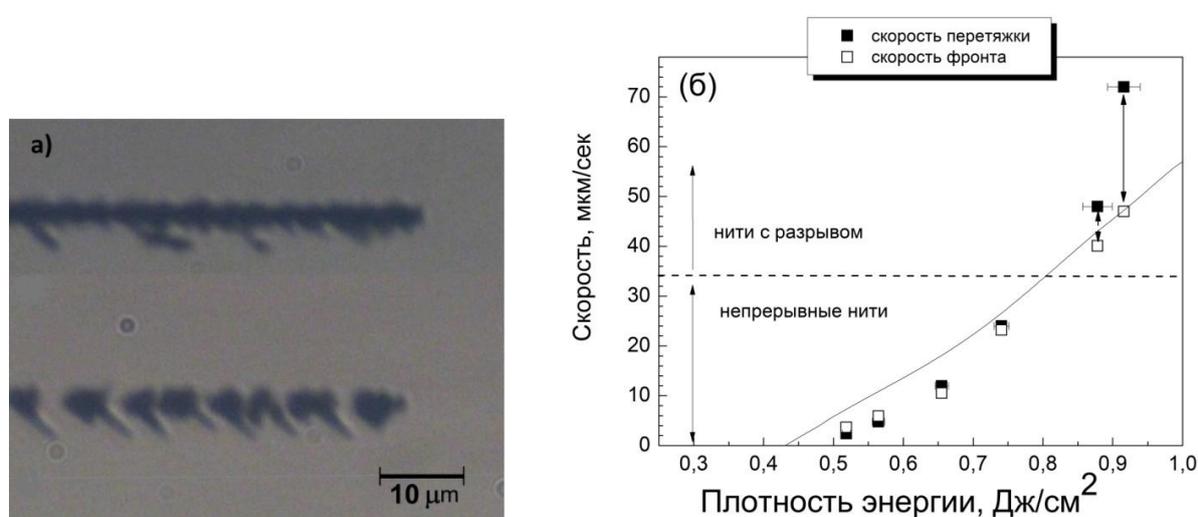


Рисунок 2.17. а) Примеры нитей, полученных при различной скорости перемещения перетяжки каустики: сверху - непрерывная нить ($V_f=24$ мкм/сек, $Q=168$ нДж), снизу – прерывистая нить ($V_f=72$ мкм/сек, $Q=168$ нДж), б) Сравнение скорости перетяжки и скорости фронта графитизации. (Непрерывная кривая демонстрирует соотношение между скоростью фронта графитизации и локальной плотностью энергии для неподвижной каустики).

Соотношение между установившейся в эксперименте скоростью фронта графитизации (представлена как функция расчетной плотности энергии на фронте) и заданной скоростью движения перетяжки показано на **Рисунке 2.17б**. При формировании непрерывных нитей эти две скорости практически совпадают, т.е. фронт графитизации двигается синхронно с перетяжкой. Напротив, для прерывистых нитей характерно существенное превышение скорости перетяжки над скоростью фронта графитизации. Следует

подчеркнуть, что представленная на графике усредненная скорость фронта графитизации во всех случаях измерялась на **непрерывных** участках нитей.

Очевидным следствием более высокой скорости перетяжки, двигающейся позади фронта графитизации, является уменьшение расстояния между ними, что неизбежно приводит к повышению плотности энергии на фронте графитизации и в его окрестностях вплоть до того момента, как на некотором расстоянии перед фронтом графитизации создаются условия для нового оптического пробоя алмаза. Возникшее графитизированное включение, не связанное с ранее графитизированными областями алмаза, блокирует распространение лазерного пучка и препятствует графитизации позади включения (т.е. исключает “заполнение” возникшего разрыва нити). В то же время, возникновение нового включения вследствие оптического пробоя алмаза означает скачкообразное перемещение фронта графитизации навстречу лазерному пучку и отдаление его от текущего положения перетяжки, что приводит к уменьшению плотности энергии на фронте графитизации до начального значения и опять делает возможным непрерывное движение волны графитизации в течение некоторого времени. Таким образом, причиной невозможности формирования непрерывной нити при слишком высоких скоростях движения лазерной каустики является регулярно возникающий оптический пробой алмаза перед непрерывно распространяющимся фронтом графитизации. Данное явление еще раз подчеркивает кардинальное отличие процесса лазерного рисования внутри алмаза от других прозрачных материалов, для которых именно движение лазерной каустики является исходной причиной распространения зоны лазерной модификации внутри материала. Напротив, непрерывный рост модифицированной области в алмазе является внутренним свойством процесса лазерно-индуцированной графитизации алмаза, и движение лазерной каустики лишь опосредованно влияет на этот процесс через временную динамику лазерной плотности энергии на фронте графитизации. Отметим также, что экспериментальная зависимость скорости фронта графитизации от плотности энергии на этом фронте в режиме

равномерного движения лазерной каустики (пустые квадраты на **Рисунке 2.17б**) оказалась близка к аналогичной зависимости, измеренной в условиях неподвижной каустики (непрерывная кривая на **Рисунке 2.17б**).

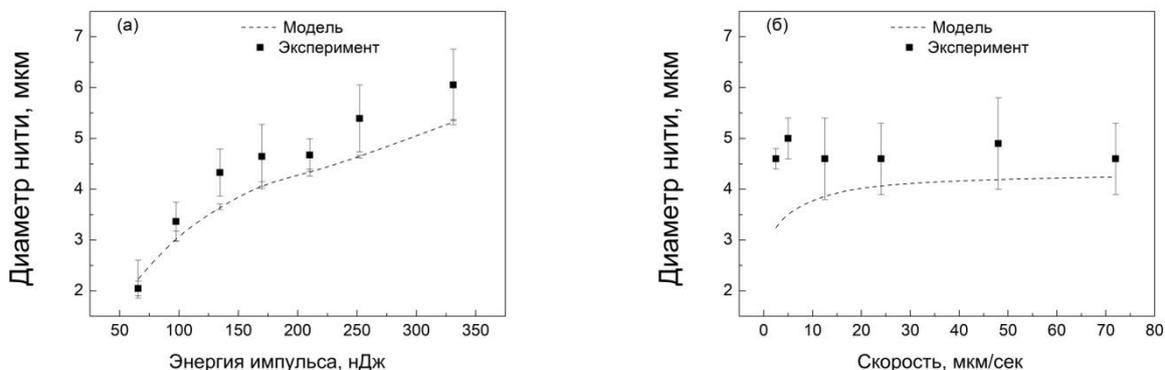


Рисунок 2.18. Радиус нитей, измеренный в эксперименте (квадраты) и полученный в рамках модельных вычислений (пунктир) как функция: а) энергии импульса ($V_f=24$ мкм/сек), б) скорости движения перетяжки каустики ($Q=168$ нДж).

Проведенное исследование влияния энергии лазерного импульса и скорости движения каустики на формирование графитизированных нитей включало в себя и измерение диаметра нитей. Учитывая значительные флуктуации данного параметра по длине нити (см., например, **Рисунок 2.14**), в каждом случае определялось минимальное и максимальное значение диаметра, на основе которых далее рассчитывалось среднее значение. Полученные в эксперименте зависимости диаметра нитей от обоих варьируемых экспериментальных параметров представлены на **Рисунке 2.18**: диаметр нити растет с увеличением энергии лазерного импульса, но практически не зависит от скорости каустики. Для объяснения этих тенденций была предложена простая модель, основанная на предположении, что латеральный размер фронта графитизации определяется радиусом зоны, в которой локальная плотность лазерной энергии превышает минимальный уровень, поддерживающий распространение волны графитизации. При вычислении данного радиуса для каждой протестированной комбинации условий облучения использовались формулы (2.1-2.2), причем сдвиг z от перетяжки каустики соответствовал

установившемся расстоянию между фронтом графитизации и перетяжкой, показанному на **Рисунке 2.15а** и **Рисунке 2.16а**. Минимальная плотность энергии, обеспечивающая распространение волны графитизации, была взята из данных **Рисунка 2.17б** – 0.5 Дж/см^2 .

Результаты этих вычислений, представленные на **Рисунке 2.18** пунктирными линиями, в большинстве случаев оказались достаточно близки к минимальным значениям диаметра нити, зафиксированным в эксперименте. Эти минимальные значения фактически характеризуют область “гарантированной” графитизации, за пределами которой располагаются локальные утолщения, хаотически распределенные по длине нити (к детальному обсуждению механизма возникновения данных утолщений мы вернемся в следующих разделах).

Заметное отклонение предсказываемых моделью результатов от эксперимента (с учетом разброса данных) наблюдается на **Рисунке 2.18** лишь в случае минимальных протестированных скоростей движения лазерной каустики. Дополнительные экспериментальные данные об изменении диаметра графитизированных нитей при низких скоростях сканирования [А4] приведены на **Рисунке 2.19**. Заметим, что прямое сопоставление абсолютных значений диаметра нитей на **Рисунке 2.18** и **Рисунке 2.19** некорректно из-за различных условий фокусировки. Тем не менее, для всех исследованных значений энергии импульса прослеживается очевидная тенденция к скачкообразному росту диаметра нити при уменьшении скорости движения каустики ниже некоторого критического значения, что не находит объяснения в рамках описанной выше простой модели. Увеличение диаметра сопровождается явным изменением морфологии нитей, которое можно описать как продольное расщепление (примеры “расщепленных” нитей представлены на **Рисунке 2.20**).

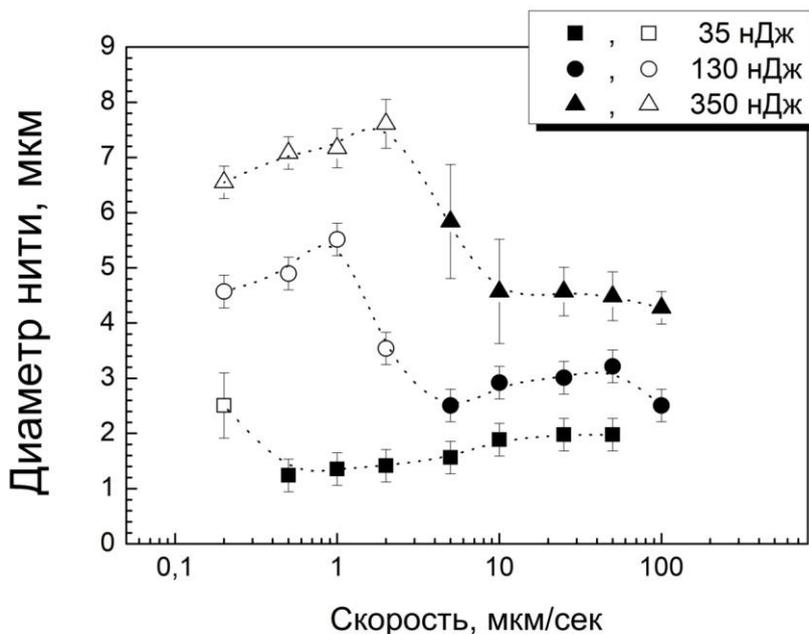


Рисунок 2.19. Диаметр нитей, измеренный в эксперименте как функция скорости движения каустики для нескольких энергий импульса. Возникновение эффекта расщепления маркировано пустыми символами.

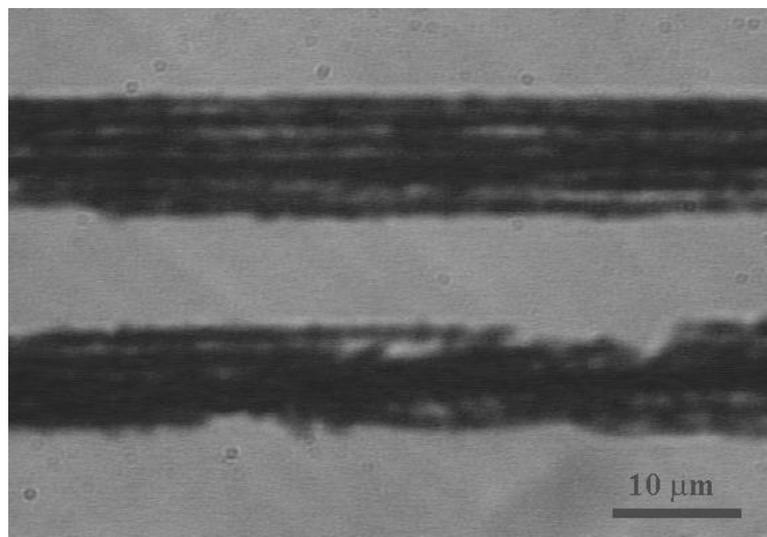


Рисунок 2.20. Примеры “расщепленных” нитей.

Наиболее вероятной исходной причиной расщепления графитизированных нитей при сверхнизких скоростях сканирования представляется специфическая поперечная модуляция (осцилляции) распределения интенсивности в лазерном пучке при его распространении внутри алмазного кристалла, связанная с нелинейным взаимодействием

излучения с окружающим материалом. О возможности такой модуляции в случае высокоинтенсивных ультракоротких лазерных импульсов свидетельствуют прямые экспериментальные наблюдения лазерно-индуцированной люминесценции алмаза (см. **Рисунок 2.21**).

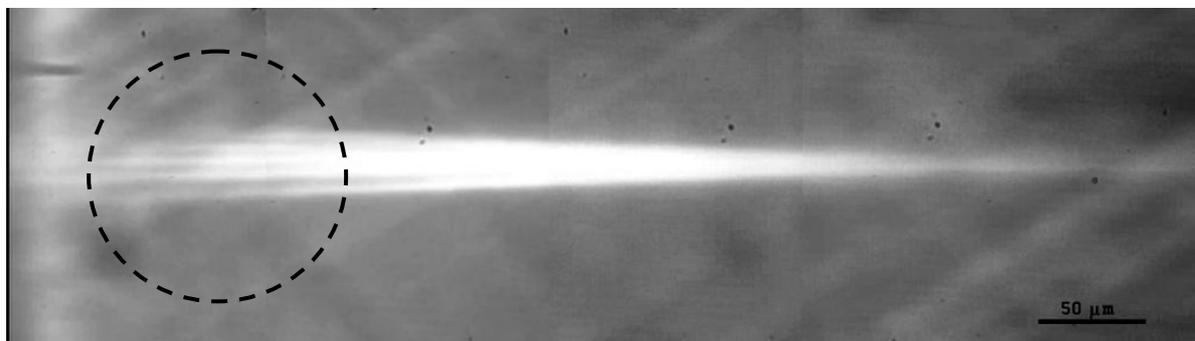


Рисунок 2.21. Лазерно-индуцированная люминесценция в монокристалле алмаза (лазерный луч распространяется слева направо).

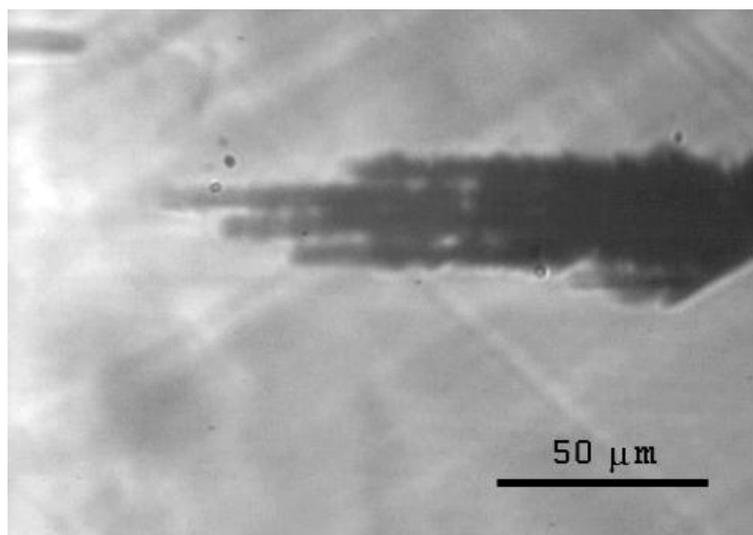


Рисунок 2.22. ‘Жгут’ графитовых нитей, коррелирующий с поперечной модуляцией профиля лазерной интенсивности.

Наиболее отчетливо трансформация исходного гауссовского профиля пучка в “жгут” тонких филаментов, разделенных темными промежутками, наблюдается в левой части иллюстрации (отмечена пунктирной окружностью), где вдали от перетяжки каустики интенсивности излучения едва хватает для возникновения видимой люминесценции. При оптическом пробое алмаза вблизи перетяжки каустики и последующем росте графитизированной

микроструктуры, в той области алмазного кристалла, где отчетливо наблюдались светящиеся филаменты, формируется характерный “жгут” графитизированных нитей, которые сливаются в единую структуру по мере приближения к перетяжке (см. **Рисунок 2.22**).

Как следует из данных **Рисунка 2.15** и **Рисунка 2.17б**, использование низких скоростей сканирования ведет к снижению плотности энергии на фронте графитизации вплоть до порога поддержания волны графитизации благодаря соответствующему увеличению расстояния между фронтом графитизации и перетяжкой каустики. Наличие даже сравнительно небольшой поперечной осцилляции интенсивности должно приводить в этих условиях к наблюдаемому эффекту расщепления растущей графитизированной нити. Основное возражение против данного объяснения заключается в отсутствии убедительных свидетельств того, что предполагаемая модуляция поперечного профиля интенсивности реализуется даже для минимальных энергий лазерного импульса, обеспечивающих расщепление нитей при сверхнизких скоростях сканирования. Поскольку целенаправленное моделирование распространения лазерного излучения в интересующих нас условиях не проводилось, целесообразно ориентироваться на такой общеизвестный критерий заметной трансформации исходного профиля лазерного пучка вследствие нелинейного взаимодействия с веществом как достижение критической мощности эффекта самофокусировки. В условиях эксперимента, результаты которого представлены на **Рисунке 2.19**, критическая мощность достигалась по расчетам при энергии импульса 2.36 мкДж [A4], в то время как расщепление нити наблюдалось уже при энергии импульса 0.13 мкДж, что составляет примерно 5% от критического уровня. Таким образом, вопрос о причинах расщепления графитизированных нитей при сверхнизких скоростях сканирования остается открытым.

2.5. Формирование трехмерных графитизированных микроструктур с помощью лазерного рисования

Рассмотренные в предыдущем разделе одиночные прямые нити удобны для изучения основных закономерностей процесса лазерно-индуцированной графитизации, однако они далеко не исчерпывают возможности лазерного микроструктурирования алмаза. К настоящему моменту реализовано множество графитизированных микроструктур, имеющих практическое значение, которые можно разделить на три класса: 1) массивы прямых параллельных нитей, 2) нити сложной формы и 3) объемные 2D и 3D структуры [A4].

2.5.1. Массивы прямых параллельных нитей

Массивы прямых параллельных нитей, образующих двумерную матрицу, являются в настоящее время одной из наиболее востребованных разновидностей графитизированных микроструктур. Именно они используются в качестве заглубленных проводящих электродов в алмазных детекторах ионизирующих частиц [44-45, 164-168, A7, A10-A11, A16-A17, A20] и формируют фотонные кристаллы [43, A8].

Массивы нитей формируются в большинстве случаев путем многократного повторения процедуры создания единичной прямой нити, рассмотренной в предыдущем разделе, которая подразумевает равномерное перемещение лазерной каустики относительно алмазного кристалла параллельно оси луча. В ходе экспериментов по созданию массивов с различным расстоянием между нитями были выявлены две потенциальные проблемы.

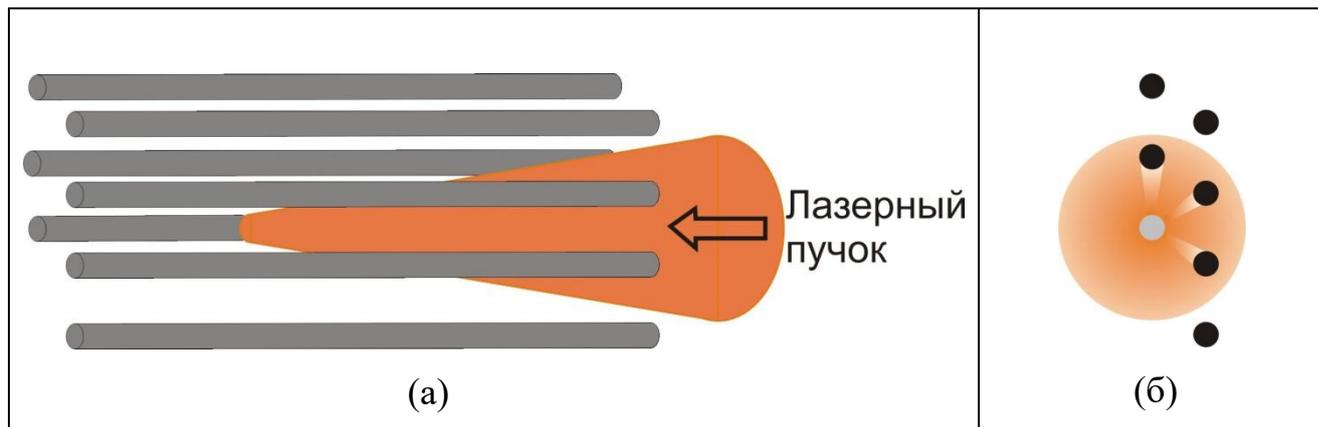


Рисунок 2.23. Иллюстрация частичной блокировки лазерного пучка при формировании массива нитей.

Первая из них заключается в частичном блокировании сфокусированного лазерного пучка ранее созданными нитями. На **Рисунке 2.23** схематично проиллюстрирован промежуточный этап формирования нити рядом с несколькими идентичными нитями, созданными ранее. Левый рисунок демонстрирует вид сбоку, правый – вид, при котором лазерный пучок направлен на зрителя. На правом рисунке черные круги обозначают уже сформированные нити, оранжевый круг изображает проекцию конуса лазерного пучка, сфокусированного на торец растущей нити (серый круг). Каждая готовая нить, оказавшаяся внутри этого конуса, создает “тень”, снижая долю лазерной энергии, доходящей до фронта графитизации на растущей нити. Видимый результат заключается в небольшом уменьшении диаметра формирующейся нити по сравнению с ранее созданными. Эффект нарастает по мере увеличения числа нитей внутри лазерного конуса. Частичная компенсация данного эффекта, обеспечивающая уменьшение разброса параметров нитей в массиве, может быть достигнута путем коррекции энергии импульса при формировании различных нитей, входящих в состав массива, с учетом оценки эффективности блокировки излучения в каждом случае.

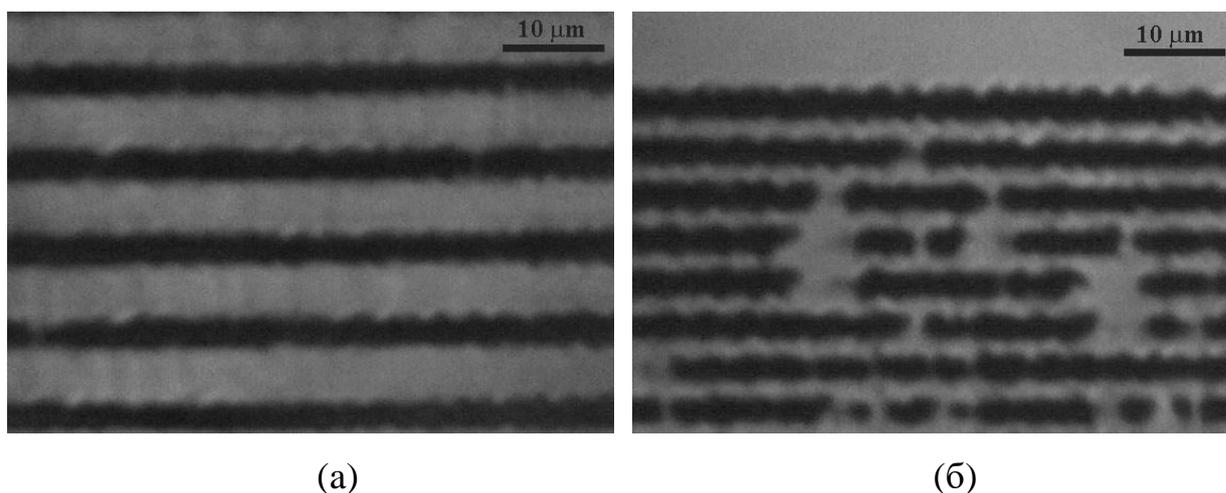


Рисунок 2.24. Одномерные массивы нитей с периодом 8 мкм (а) и 4 мкм (б), созданные последовательно сверху вниз при идентичных условиях облучения.

Вторая проблема, с которой приходится сталкиваться при формировании массивов с предельно малым расстоянием между нитями, проиллюстрирована на **Рисунке 2.24**, где показаны два одномерных массива нитей, полученных при идентичных условиях облучения, которые отличаются лишь пространственным периодом. Массив с периодом 8 мкм (**Рисунок 2.24а**) образован непрерывными нитями с практически одинаковой толщиной. При уменьшении периода до 4 мкм (**Рисунок 2.24б**), результат микроstructuring кардинально меняется: лишь первая из созданных нитей (верхняя на фото) является непрерывной, тогда как на всех последующих нитях наблюдаются случайным образом расположенные разрывы. Можно заметить также небольшое уменьшение диаметра 2-й и последующих нитей по сравнению с 1-й, обусловленное блокировкой лазерного излучения ранее созданными нитями.

Возникновение разрывов в близко расположенных нитях объясняется механическим повреждением (растрескиванием) алмазной матрицы в окрестностях графитизированной области, детально рассмотренным в последующих разделах. Возникшие микротрещины не фиксируются при визуальном осмотре, но заметно снижают локальный порог оптического пробоя алмаза. Это делает возможным оптический пробой алмаза на некотором расстоянии **перед** непрерывно движущейся волной графитизации, что вызывает

периодическое возникновение разрывов в нитях, проходящих сквозь зону растрескивания вокруг ранее созданных нитей. Таким образом, для обеспечения непрерывности нитей в массиве, расстояние между нитями должно превышать толщину зоны растрескивания вокруг нити.

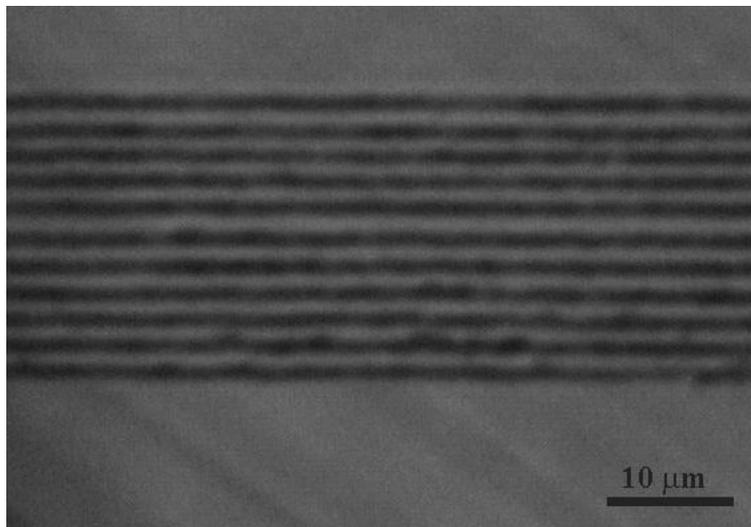


Рисунок 2.25. Одномерный массив нитей с периодом 2 мкм (минимальным, полученным в эксперименте).

В отсутствие детальных данных о влиянии условий облучений на зону растрескивания, можно ориентироваться на следующее феноменологическое правило, сформулированное по результатам ограниченного числа экспериментов: разрывы в нитях не образуются, если пространственный период превышает диаметр нитей более, чем в два раза. На **Рисунке 2.25** представлена фотография одномерного массива нитей с минимальным пространственным периодом, достигнутым в экспериментах (2 мкм).

2.5.2. Нитевидные структуры сложной формы

Пример нитевидной структуры сложной формы (фрагмент “гексагональной цепи”) представлен на **Рисунке 2.26**. Структура состоит из отрезков прямых нитей, расположенных под некоторым углом друг к другу. В

литературе можно найти и некоторые другие примеры сложных нитевидных структур, созданных внутри алмаза, включая многоугольники [159, 169] и гладкие кривые (спирали, винтовые кривые) [170]. Все перечисленные структуры были созданы скорее с целью демонстрации обширных возможностей, предоставляемых технологией лазерного микроструктурирования алмаза, чем для решения конкретных практических задач.

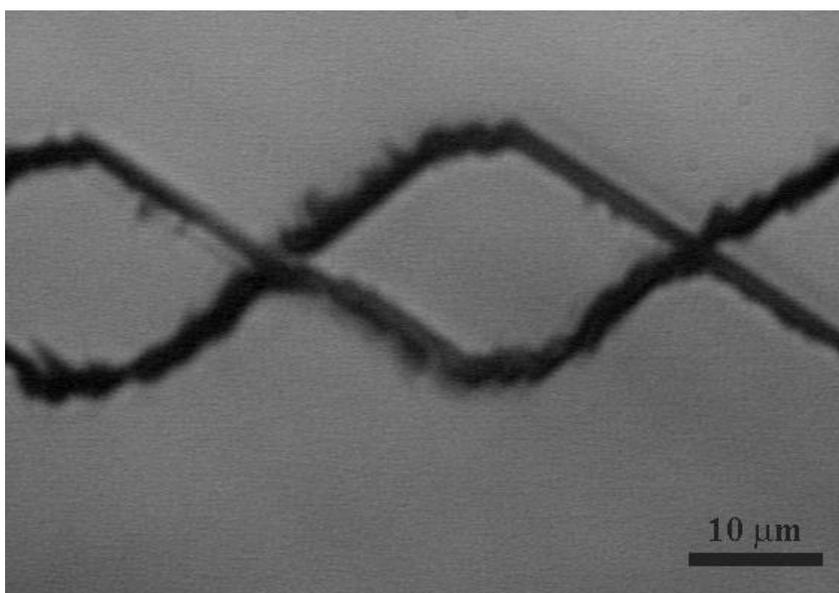


Рисунок 2.26. “Гексагональная цепь” - пример нитевидной структуры сложной формы.

Нитевидная структура, показанная на **Рисунке 2.26**, была создана в рамках многоступенчатой процедуры, заключающейся в двумерном перемещении лазерной каустики внутри алмазного кристалла без изменения пространственной ориентации лазерного пучка (горизонтальной). Горизонтальные отрезки нитей формировались при перемещении каустики вдоль оси пучка, наклонные – при движении каустики под углом к оси пучка. Проведенные эксперименты показали, что при небольшом отклонении вектора скорости перетяжки от оси пучка, формируемая нить оказывается практически параллельной вектору скорости (см. иллюстрацию на **Рисунке 2.27**). В установившемся режиме положение фронта графитизации относительно перетяжки остается неизменным, как и в случае сканирования вдоль оси пучка.

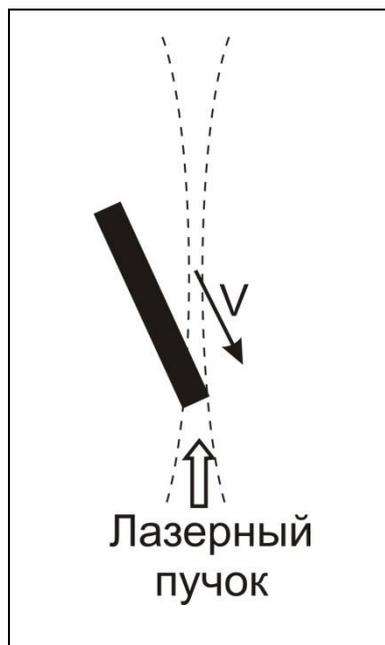


Рисунок 2.27. Иллюстрация формирования наклонной нити при равномерном движении перетяжки каустики под небольшим углом к лазерному пучку.

При значительном отклонении вектора скорости перетяжки от оси пучка характер процесса микроструктурирования кардинально меняется. Предельный случай, когда перетяжка движется перпендикулярно лазерному пучку, проиллюстрирован на **Рисунке 2.28**: от момента первоначального оптического пробоя (**Рисунок 2.28а**) до формирования специфической пилообразной микроструктуры (**Рисунок 2.28в**). Направление движения конца нити на промежуточном этапе (**Рисунок 2.28б**) определяется двумя факторами: 1) самопроизвольным движением фронта графитизации навстречу лазерному пучку и 2) равномерным боковым смещением перетяжки. Наблюдаемый изгиб нити обусловлен постепенным замедлением движения фронта графитизации навстречу пучку по мере увеличения расстояния до лазерной перетяжки. Движение фронта графитизации полностью прекращается на некотором расстоянии от перетяжки, когда локальная плотность энергии снижается ниже порога поддержания волны графитизации. Продолжающийся боковой дрейф каустики через некоторое время делает возможным оптический пробой алмаза вблизи перетяжки (**Рисунок 2.28в**), что запускает новый цикл роста графитизированной нити. “Срыв” роста наклонной нити с последующим новым

пробоем алмаза, возможен и до полной остановки движения нити навстречу лучу из-за деформации формы фронта графитизации и уменьшения его поглощательной способности.

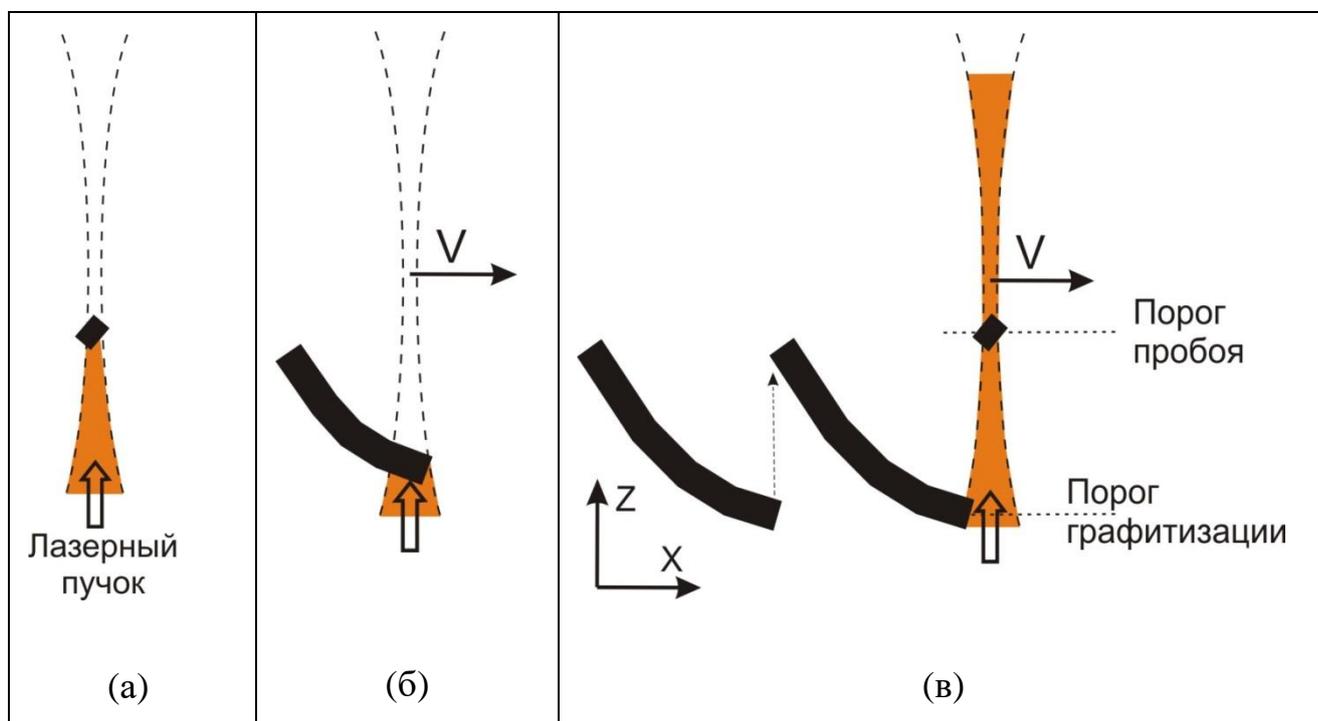


Рисунок 2.28. Иллюстрация формирования пилообразной структуры при равномерном движении перетяжки каустики перпендикулярно лазерному пучку.

Толщина формирующейся таким образом пилообразной микроструктуры (измеряемая вдоль оси Z) не может превышать расстояние, на котором локальная плотность энергии в сфокусированном пучке снижается от порога пробоя алмаза до порога поддержания волны графитизации. Авторы работы [170] убедительно продемонстрировали, что указанное расстояние может быть уменьшено до нескольких микрон при использовании: 1) высокоапертурного фокусирующего объектива ($NA=1.4$) и 2) компенсации сферической aberrации лазерного пучка на входе в алмаз путем соответствующей коррекции волнового фронта, например, с помощью жидкокристаллического пространственного модулятора света. Многократное повторное сканирование при идентичных условиях облучения позволяет нарастить графит во впадинах “зубцов” снизу (со стороны лазерного пучка) и сгладить нижнюю границу созданной пилообразной микроструктуры. Конечный результат выглядит как

графитизированная нить с эллиптическим сечением: толщина нити вдоль оси пучка оказывается в 2-3 раза больше, чем в поперечном направлении.

Таким образом, формирование нитей, строго перпендикулярных лазерному пучку, возможно лишь при использовании ультракороткой каустики. Тем не менее, простое наклонное перемещение перетяжки (как на **Рисунке 2.27**) при правильном подборе условий облучения позволяет создавать единичные графитизированные нити, отклоняющиеся от оси пучка на угол до $70-80^\circ$. Однако, при формировании сложных нитевидных структур наподобие той, что показана на **Рисунке 2.26**, не рекомендуется превышать углы отклонения $45-50^\circ$, чтобы избежать возникновения нежелательных (“паразитных”) нитей.

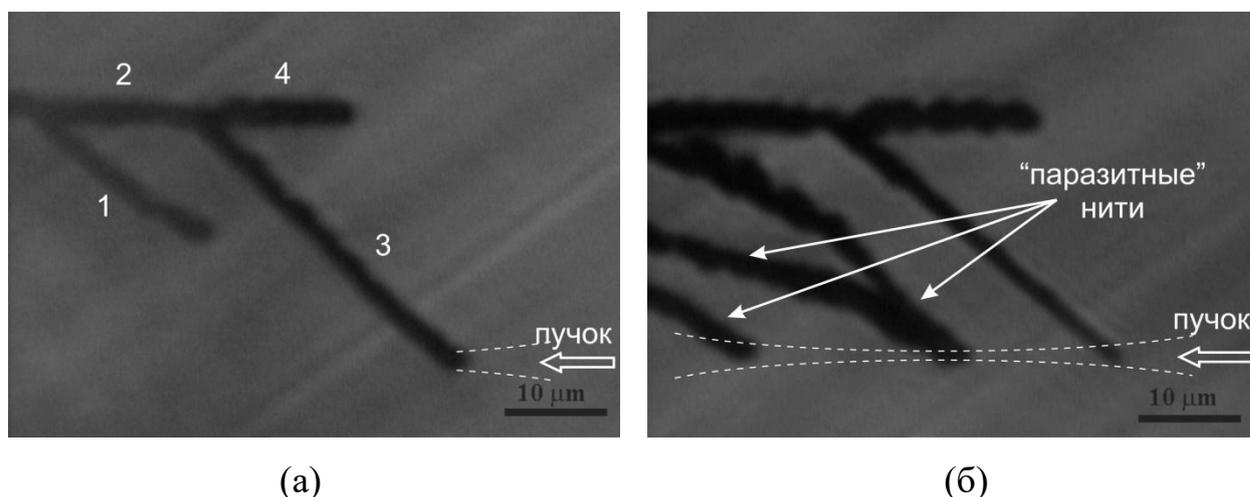


Рисунок 2.29. Иллюстрация проблемы “паразитных” наклонных нитей

Суть проблемы “паразитных” наклонных нитей проиллюстрирована на **Рисунке 2.29**. Левое фото демонстрирует микроструктуру, состоящую из четырех отрезков. Нумерация отрезков отражает порядок их создания в эксперименте. Отрезки №1 и №3 наклонены к оси лазерного пучка на угол 45° . Правое фото демонстрирует результат создания микроструктуры с аналогичной геометрией, но с неоптимизированными условиями облучения: слишком высокой скоростью перемещения лазерной каустики. На данном фото, кроме запланированных отрезков, присутствующих на левом фото, видны дополнительные “паразитные” нити, возникшие в процессе формирования

отрезка №3. Из-за неоптимизированных условий облучения, растущий отрезок №3 лишь частично блокировал дальнейшее прохождение лазерного излучения, что сделало возможным рост дополнительных нитей, расположенных сзади (“источниками” роста некоторых “паразитных” нитей стали графитизированные области, расположенные вне фотографии). Правильный подбор условий облучения (левое фото) способен обеспечить необходимый уровень блокировки лазерного пучка растущей нитью, однако для углов более 50° попытки оптимизация процесса микроструктурирования оказались безуспешными.

2.5.3. Объемные 2D и 3D микроструктуры

Под объемными микроструктурами в данном случае понимаются объекты, размеры которых по одной или двум пространственным осям превышают 5-10 мкм. Одной из наиболее известных разновидностей объемных микроструктур является “лента”, имеющая поперечное сечение примерно 5×20 мкм и произвольную длину. Значительный интерес [46-47, 171-172] к подобным микроструктурам обусловлен тем, что пара таких параллельных лент, созданных в алмазе на расстоянии 15-20 мкм друг от друга, образует световод, обеспечивающий контролируемое распространение видимого излучения.

В общем случае формирование объемных микроструктур предполагает “заполнение” некоторого объема внутри алмазного кристалла лазерно-модифицированным материалом, а очевидным требованием является отсутствие (или минимизация) остаточных алмазных включений внутри указанного объема. Учитывая непрозрачность графитизированной области, данную задачу целесообразно решать путем поперечного “заштриховывания” заданного объема лазерным пучком в направлении(ях), перпендикулярном

лазерному пучку, начиная с областей, расположенных на максимальном расстоянии от лазера, и постепенно сдвигаться навстречу лазерному пучку (продольный сдвиг). При поперечном сканировании важно избежать формирования наклонных нитевидных структур (как на **Рисунке 2.28**), которые блокируют распространение излучения позади себя и провоцируют формирование остаточных алмазных включений внутри графитизированной 3D микроструктуры. Важнейшим средством достижения этой цели является поддержание высокой скорости бокового смещения лазерной каустики, которая должна многократно превышать скорость движения фронта графитизации навстречу пучку при данных условиях облучения. Микроструктура формируется послойно, т.е. после “заштриховки” всего текущего фронта графитизации производится смещение перетяжки навстречу лазерному пучку на толщину графитизованного в текущем цикле слоя и процесс “штрихования” повторяется.

В проведенных экспериментах тестировалась возможность формирования простейших объемных микроструктур: пластин (поперечное сканирование по одной координате) и стержней (поперечное сканирование по двум координатам). Одна из созданных пластин показана на **Рисунке 2.30**. Лазерный пучок был направлен снизу вверх и, соответственно, быстрое боковое возвратно-поступательное перемещение перетяжки осуществлялось в горизонтальном направлении, а ее медленное продольное смещение было направлено вниз. Пластина содержит множественные микроскопические светлые алмазные включения (см. **Рисунок 2.30а**), несмотря на проведенную оптимизацию условий облучения. Наиболее вероятной причиной указанных дефектов является пробой алмаза перед фронтом графитизации на невизуализируемых микротрещинах.

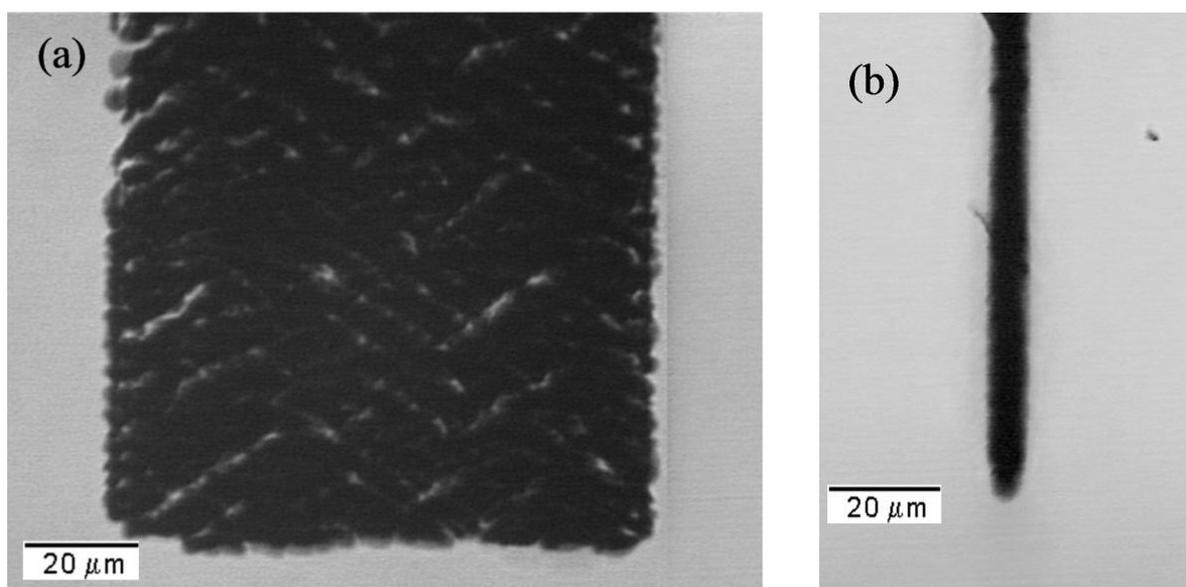


Рисунок 2.30. Фронтальный и боковой вид графитизированной пластины ($100 \times 8 \text{ мкм}^2$) внутри алмаза.

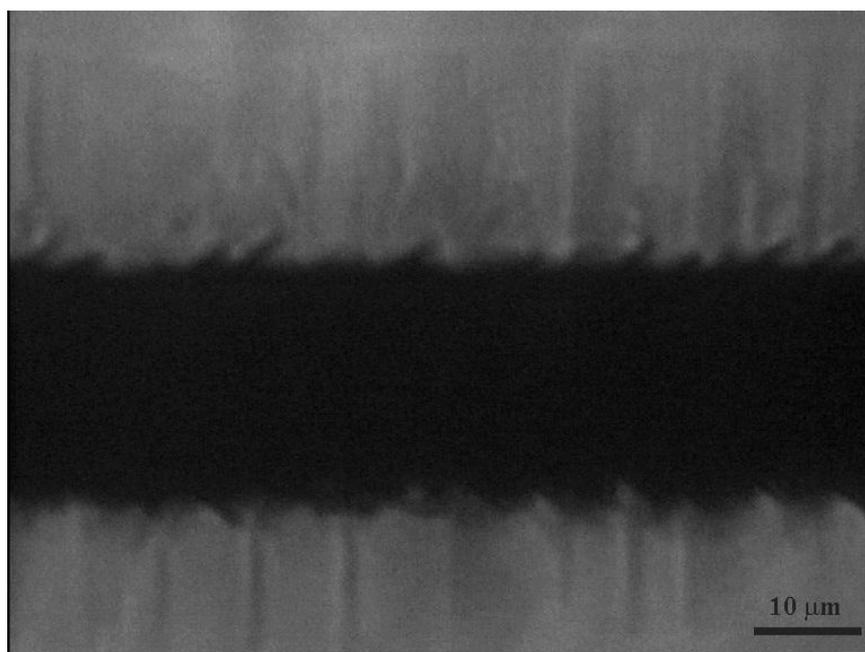


Рисунок 2.31. Графитизированный стержень ($25 \times 10 \text{ мкм}^2$) внутри алмаза, окруженный трещинами.

Главной и, по-видимому, в принципе нерешаемой проблемой при создании объемных микроструктур с большим поперечным сечением является макроскопическое повреждение окружающей алмазной матрицы, причем объем зоны повреждения может превышать объем лазерно-модифицированной области (см. **Рисунок 2.31**). Критические поперечные размеры объемной микроструктуры, превышение которых вызывает подобное катастрофическое

повреждение алмазной матрицы, зависит от множества параметров: условий облучения, геометрии микроструктуры, наличие других близко расположенных микроструктур, а также близость поверхности алмазного кристалла.

2.6. Выводы к Главе 2.

1) Если плотность энергии в перетяжке лазерного пучка, сфокусированного внутрь алмазного кристалла, превышает порог многоимпульсного оптического пробоя, лазерное облучение вызывает в общем случае возникновение и спонтанный рост навстречу лазерному пучку графитизированных микроструктур двух типов – дискретных и непрерывных. Дискретная микроструктура, состоящая из множества отдельных графитовых включений, располагается вблизи перетяжки каустики и кинетика ее роста определяется зависимостью порога оптического пробоя от числа импульсов. Непрерывная микроструктура формируется в той области каустики, где локальная плотность энергии падает ниже порога оптического пробоя, но превышает другой критический уровень – т.н. порог поддержания волны графитизации.

2) При облучении непрерывной структуры в условиях неподвижной каустики, усредненная скорость фронта графитизации (не учитывающая быстрых хаотических осцилляций) меняется в процессе роста в соответствии с локальной плотностью энергии на движущемся фронте. Зависимость усредненной скорости фронта графитизации от локальной плотности энергии не зависит от длительности импульса в диапазоне 140 фс-5 пс, но чувствительна к ориентации лазерного пучка относительно кристаллографических осей алмаза.

3) В случае равномерного движения лазерной каустики навстречу пучку, формирование непрерывной нити возможно лишь тогда, когда скорость

каустики не превышает максимально возможную скорость волны графитизации, достигаемую вблизи порога оптического пробоя. При выполнении данного условия, через некоторое время после начала формирования нити наблюдается самосогласованная синхронизация движения фронта графитизации с перемещением перетяжки благодаря соответствующему изменению расстояния между фронтом графитизации и перетяжкой. В противном случае, непрерывное движение волны графитизации периодически прерывается из-за опережающего оптического пробоя, что ведет к возникновению множественных разрывов графитизованной нити. Минимальный радиус непрерывных нитей (без учета локальных утолщений) в большинстве случаев соответствует расстоянию от оси пучка, где локальная плотность энергии на фронте графитизации падает ниже порога поддержания волны графитизации. Исключение составляют экстремально низкие скорости движения перетяжки, для которых наблюдается аномальный рост радиуса нити и ее продольное расщепление.

4) Лазерное рисование в объеме алмаза позволяет создавать широкий спектр трехмерных графитизированных микроструктур с различной геометрией, включая массивы прямых параллельных нитей, нити сложной формы и объемные 2D и 3D структуры. Исследования позволили выявить ряд специфических проблем, возникающих при формировании каждой из перечисленных групп микроструктур. В частности, при создании массивов близко расположенных параллельных нитей существует риск неконтролируемых вариаций диаметра нитей, а также возникновения разрывов в нитях. При формировании нитей сложной формы важную роль имеет оптимизация условий облучения и ограничение максимального отклонения локальной оси нити от оси лазерного пучка. Увеличение поперечного сечения объемных микроструктур ограничивается риском макроскопического нарушения структуры (растрескиванием) окружающей алмазной матрицы.

Глава 3. Внутренняя структура лазерно-модифицированного материала

В данной главе рассматриваются результаты исследования внутренней структуры лазерно-модифицированного материала различными методами и влияние внутренней структуры на макроскопические электрические свойства, а также обсуждаются физические процессы, определяющие формирование протяженных графитизированных микроструктур. В **разделе 3.1** приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие о возникновении вблизи лазерно-модифицированной области интенсивных механических напряжений и образованию микротрещин в алмазной матрице. В **разделе 3.2** суммируются результаты исследования лазерно-модифицированных областей с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. **Раздел 3.3** содержит подробный обзор собранных экспериментальных данных о внутренней наноструктуре графитизированных пластин и нитей, о влиянии на эту структуру условий облучения (энергии импульсов и скорости движения каустики), длительности лазерного импульса и кристаллографической ориентации оси нити. В **разделе 3.4** рассмотрены выявленные корреляции между внутренней структурой нитей и их удельным сопротивлением. **Раздел 3.5** суммирует основные результаты, изложенные в **Главе 3**.

3.1. Образование трещин в алмазной матрице при лазерно-индуцированной графитизации

Характерной особенностью многих нитеобразных графитизированных микроструктур является наличие специфических боковых выступов (**Рисунок 3.1**). В некоторых случаях, чрезвычайно малая толщина этих выступов (см., например, **Рисунок 3.1а**) позволяет интерпретировать их как микротрещины в

алмазной матрице. Однако, в большинстве случаев толщина и форма боковых выступов сильно варьируется, и их возможная взаимосвязь с эффектом растрескивания алмаза представляется неочевидной.

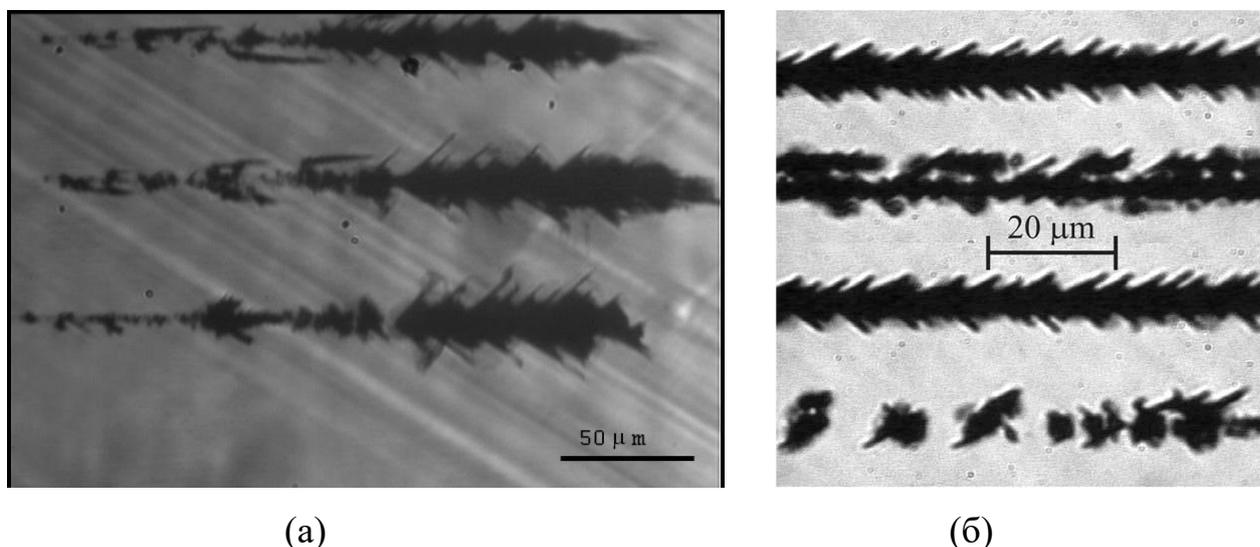


Рисунок 3.1. Графитизированные микроструктуры внутри алмаза, созданные с помощью неподвижной (а) и движущейся (б) лазерной каустики, имеющие характерные боковые выступы и микротрещины в прилегающей алмазной матрице. Лазерный луч распространялся справа налево вдоль кристаллографической оси алмаза $[100]$; снимки сделаны сквозь грань (110) .

Обращает на себя внимание то, что все графитизированные микроструктуры, представленные на **Рисунке 3.1**, демонстрируют специфическую “перьеобразную” морфологию, обусловленную единообразным наклоном внешнего края боковых выступов по отношению к оси лазерного пучка. Впервые обратили внимание на этот факт авторы работы [173]. Они же отметили, что этот воспроизводимый наклон внешнего края выступов близок к наклону алмазных кристаллографических плоскостей $\{111\}$ по отношению к оси $[100]$, которая в рассматриваемом случае совпадала как с осью лазерного пучка, так и с осью микроструктур. Данное наблюдение было увязано с известным экспериментальным фактом, что преимущественное растрескивание алмаза при изотропных механических нагрузках происходит именно по плоскостям $\{111\}$, и пониженная прочность алмаза при расщеплении вдоль этой плоскости по сравнению с плоскостями $\{110\}$ и $\{100\}$ была обоснована

теоретически [174]. Исходя из этого, было высказано предположение, что причиной “перьеобразной” морфологии является растрескивание алмаза вдоль плоскостей {111} в процессе формирования микроструктур.

В более поздней работе [175] те же авторы продемонстрировали отсутствие характерной “перьеобразной” морфологии в микроструктурах, ось которых, как и ось лазерного пучка, была ориентирована параллельно другой кристаллографической оси алмаза - [110]. Изменение морфологии боковых выступов было объяснено тем, что возникающие микротрещины, параллельные плоскостям {111}, наблюдаются теперь в другом ракурсе. Наглядное представление о влиянии ориентации лазерного пучка относительно кристаллографических осей алмаза на морфологию непрерывных микроструктур можно получить при сравнении **Рисунка 2.8а** и **Рисунка 2.8б**, взятых из работы [А9].

Причина растрескивания алмаза в окрестностях графитизированных микроструктур состоит в резком уменьшении плотности материала при лазерно-индуцированном фазовом переходе алмаз→графит (с 3.5 г/см^3 до $2.0\text{-}2.4 \text{ г/см}^3$), что неизбежно вызывает расширение модифицированного материала. Очевидным результатом расширения является возникновение растягивающих тангенциальных и сжимающих радиальных механических напряжений в окружающей алмазной матрице (см. **Рисунок 3.2**), реакция которой, в свою очередь, обеспечивает соответствующее сжатие возникших графитовых включений. Механические напряжения растут с увеличением размера модифицированной области и, согласно оценке [151], формирование графитового включения радиусом 2.3 нм достаточно для того, чтобы растягивающие напряжения в алмазе превысили предел прочности материала. Растрескивание алмаза вызывает частичную или полную релаксацию растягивающих напряжений, но не оказывает заметного влияния на сжимающую компоненту напряжений.

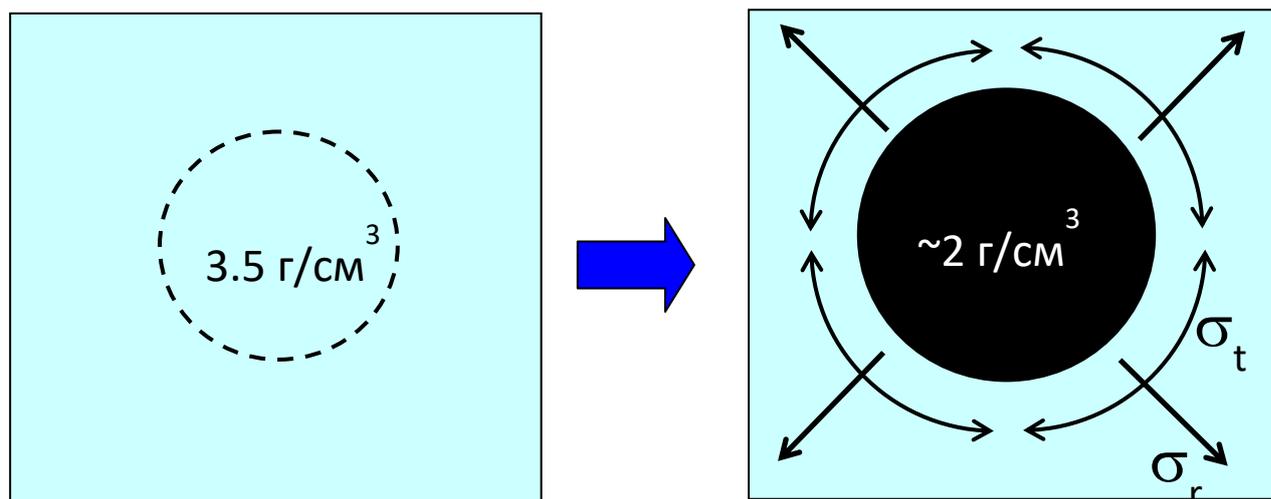


Рисунок 3.2. Иллюстрация к возникновению механических напряжений при лазерно-индуцированном фазовом переходе алмаз→графит.

Первая попытка получить количественную оценку наведенных механических напряжений в алмазе вблизи лазерно-графитизированной области используя данные КР спектроскопии была предпринята в [A1] (см. **Рисунок 3.3а**). Спектр заглубленной лазерно-модифицированной области отличался от спектра исходного поликристаллического CVD алмаза не только усилением люминесцентной составляющей с максимумом в районе 1400 см^{-1} и появлением низкоинтенсивных пика, относящегося к sp^2 фазе ($\sim 1580 \text{ см}^{-1}$), но и заметным сдвигом алмазного пика в низкочастотную область (на $\Delta\nu = 10 \text{ см}^{-1}$ от исходного положения 1332 см^{-1}). Это указывает на наличие остаточных растягивающих напряжений в алмазной матрице, величина которых была оценена на уровне $\sigma \approx 5 \text{ ГПа}$, используя предложенное в [176] соотношение $\Delta\nu [\text{см}^{-1}] = -2.05\sigma [\text{ГПа}]$. Данная величина близка к максимальным значениям разрушающих механических напряжений для CVD алмаза (0.18-5.19 ГПа [177]).

Проведенные позднее исследования других лазерно-модифицированных структур внутри монокристаллов CVD алмаза методами КР спектроскопии дали несколько другие результаты. Так, при изучении в [A5] КР спектров графитизированных областей с различной глубиной залегания, не было зафиксировано сколько-нибудь заметного сдвига максимума алмазного пика, а

лишь его трехкратное уширение (с 4.2 см^{-1} до 14 см^{-1}). В качестве возможного объяснения было высказано предположение о наличии как растягивающих, так и сжимающих напряжений, что вызывает расщепление исходного пика на несколько компонент, имеющих как положительный, так и отрицательный сдвиг относительно центральной частоты.

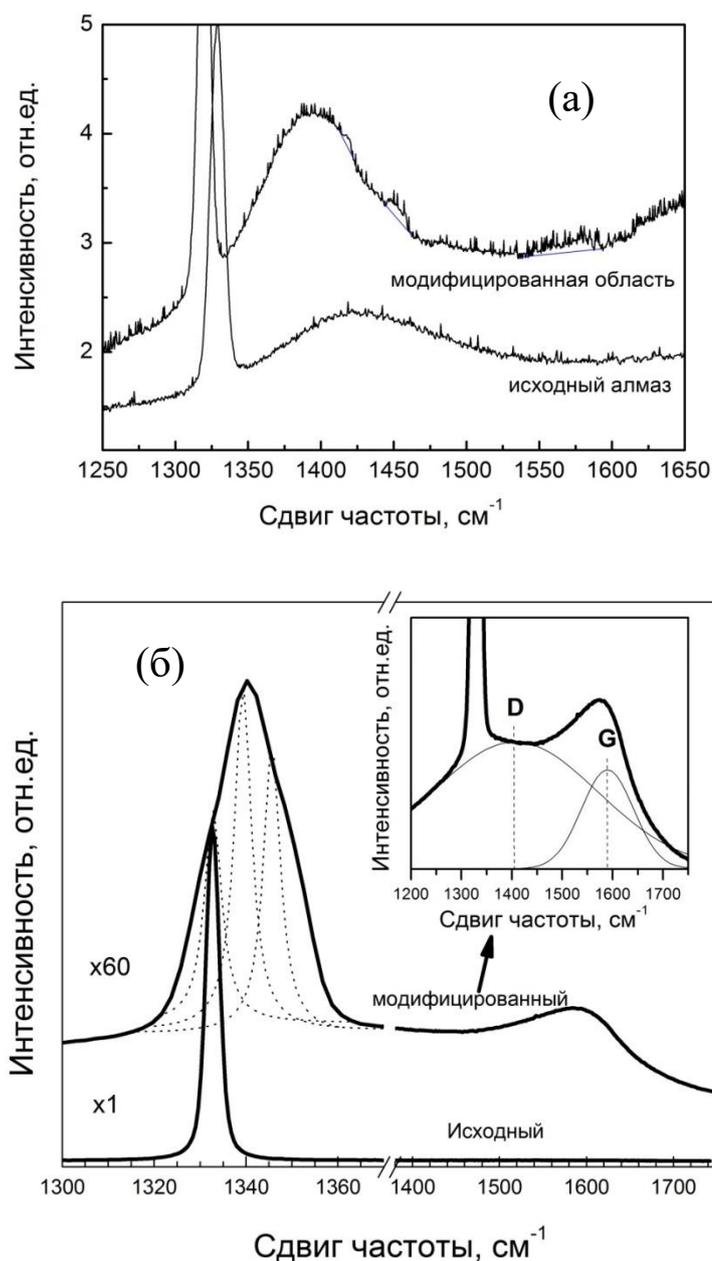


Рисунок 3.3. Спектры КР исходного CVD алмаза и модифицированной лазером области внутри него: а) согласно [A1], б) согласно [A12].

Еще более значительное уширение алмазного пика было зафиксировано в [A12], причем оно сопровождалось также сдвигом центральной частоты в длинноволновую область (см. **Рисунок 3.36**). Такое поведение также можно объяснить появлением дополнительных спектральных компонент, причиной которых в данном случае являются исключительно сжимающие напряжения. Максимальный уровень этих напряжений, оценка которого была сделана с помощью данных, представленных в [178], достигал 9 ГПа.

Таким образом, собранные экспериментальные данные указывают на существенную вариабельность величины и характера остаточных механических напряжений в алмазе, окружающем лазерно-модифицированную область. Подобная неопределенность предположительно объясняется отличиями в геометрии и размере исследованных модифицированных областей, в глубине их залегания и степени релаксации растягивающих напряжений в результате растрескивания алмазной матрицы. Полученные нами результаты согласуются в целом с данными других исследователей, проводившими аналогичные измерения. В частности, в [179] также сообщалось об уширении алмазного пика благодаря появлению дополнительных компонент, сдвинутых относительно исходного положения преимущественно, но не исключительно, в высокочастотную область. Это указывает на доминирование сжимающих напряжений, максимальная величина которых достигала 10 ГПа. Двумерное картирование (вдоль и поперек графитизированной нити) продемонстрировало значительные пространственные флуктуации величины максимального локального напряжения сжатия, хотя удаление от оси нити сопровождалось в целом снижением уровня напряжений. Преобладание сжимающих напряжений и их уменьшение при удалении от оси нити было отмечено и в [180]. При этом число и относительная интенсивность спектральных компонент, относящихся к различным уровням механических напряжений, варьировалось хаотично. Максимальное значение сжимающих напряжений, зафиксированных в данном эксперименте, достигало 11 ГПа. Авторы также обнаружили снижение максимальной величины напряжений в 1.5 раза в течение 3-х месяцев после

лазерного воздействия. Механизм, вызывающий релаксацию сжимающих напряжений, остался неясным.

В тех случаях, когда лазерно-модифицированная область выходит на поверхность алмазного кристалла, сжимающие напряжения в окружающей алмазной матрице могут частично релаксировать благодаря локальному смещению свободной поверхности. Это приводит к образованию выпуклости на алмазной поверхности, примыкающей к модифицированной области (см. **Рисунок 3.4**).

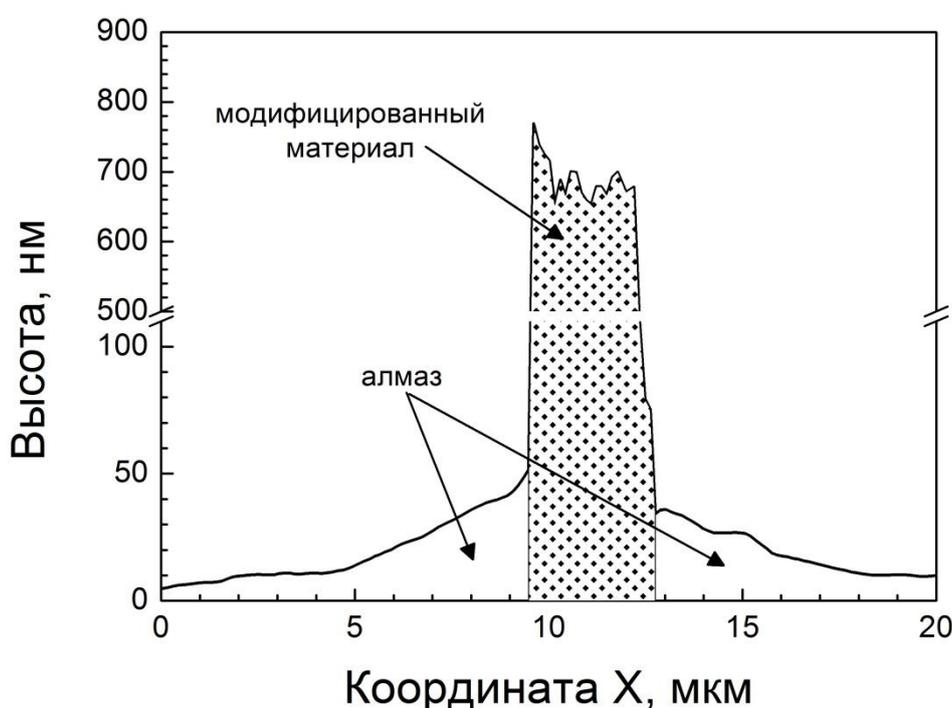


Рисунок 3.4. Профиль поверхности вблизи лазерно-модифицированной области.

Наиболее подробный теоретический анализ механических напряжений, возникающих при лазерно-индуцированной трансформации алмаза, был представлен в [180]. Предложенная аналитическая модель, основанная на законе Гука для изотропных материалов, описывала распределение механических напряжений вокруг графитизированной области нитеобразной формы, аппроксимированной однородным цилиндром бесконечной длины. Поскольку механические свойства лазерно-модифицированного материала, а

именно его плотность, модуль Юнга и коэффициент Пуассона, остаются неизвестными вплоть до настоящего момента, для оценки абсолютных значений напряжений использовалось несколько наборов параметров, характерных для тетраэдрического аморфного углерода и пирографита. В зависимости от используемого набора параметров максимальное значение сжимающих напряжений варьировалось в диапазоне от 6.8 ГПа до 30 ГПа для цилиндра радиусом 7 мкм. С одной стороны, этот результат по порядку величины близок к данным, фиксируемым в различных экспериментах: 9-11 ГПа, согласно перечисленным выше публикациям. С другой стороны, значительный разброс полученных значений подчеркивает важность получения более точной информации о механических свойствах лазерно-модифицированного материала.

Одним из важных предсказаний рассматриваемой аналитической модели является быстрое снижение величины механических напряжений ($\sim r^{-2}$) при увеличении радиальной координаты r , соответствующей расстоянию до оси цилиндра. При этом максимальный уровень напряжений, как растягивающих, так и сжимающих, определяется помимо механических свойств исходного и модифицированного материала лишь еще одним дополнительным параметром - радиусом исходного алмазного цилиндра, подвергнутого лазерной модификации: максимальное напряжение пропорционально квадрату данного радиуса. Последний вывод, однако, не согласуется с экспериментальными данными, представленными ниже.

Анализ морфологии непрерывных микроструктур, созданных при фиксированном положении лазерной каустики, показал, что “перьеобразные” выступы, связанные с растрескиванием алмазной матрицы, практически не образуются на финальной стадии роста графитизированной области, когда скорость роста существенно падает. На **Рисунке 3.5** приведены примеры микроструктур, созданных при различных энергиях лазерного импульса. Белые стрелки обозначают участки непрерывных микроструктур с явно выраженными боковыми выступами, черные стрелки - участки без выступов. Процесс роста

каждой из показанных микроструктур был зафиксирован с помощью видеозаписи, что позволило в дальнейшем получить зависимость скорости роста от координаты Z (вдоль оси пучка). Изучив финальные микрофотографии микроструктур, мы также получили зависимость локального диаметра микроструктуры от координаты Z (флуктуации диаметра из-за боковых выступов усреднялись). Каждая микроструктура была разбита на 10-12 отрезков, и каждый отрезок был охарактеризован средней скоростью движения фронта графитизации (V [мкм/имп]) и средним диаметром (D).

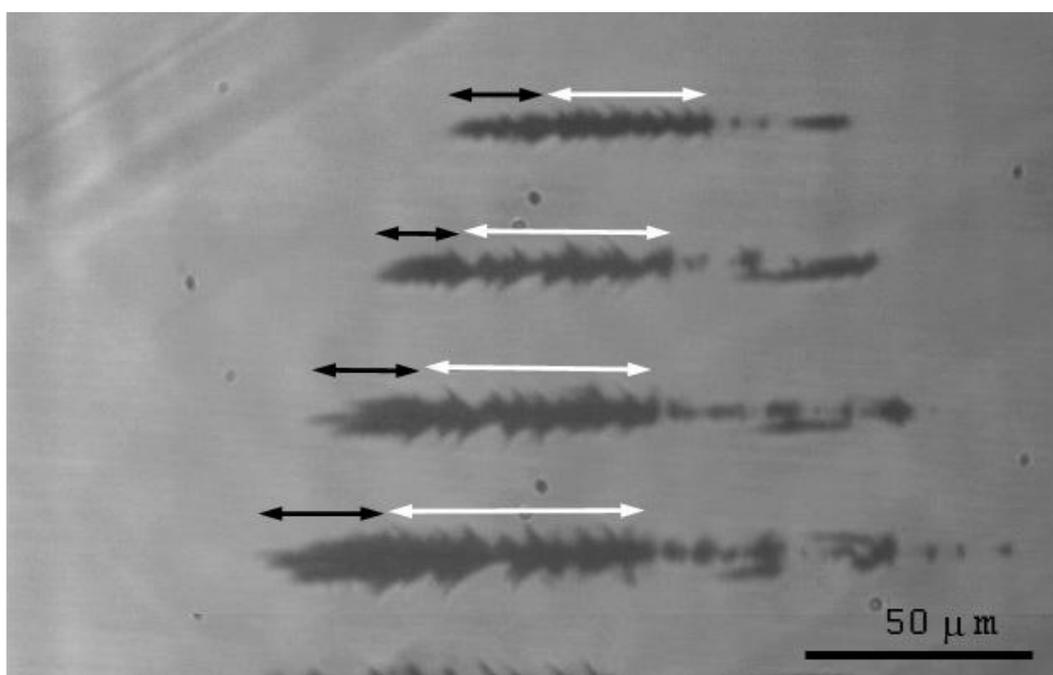


Рисунок 3.5. Фото, иллюстрирующее методику исследования условий возникновения видимых микротрещин в алмазе, окружающем графитизированные микроструктуры.

Собранные экспериментальные данные сведены вместе на **Рисунке 3.6**, причем вид символа, обозначающего каждую точку в координатах V - D , зависит от того, к отрезку какого типа она относится: с боковыми выступами (пустые квадраты) или без них (заполненные квадраты). При этом наличие бокового выступа на анализируемом участке микроструктуры интерпретировалось как указание на возникновение трещины, длина которой превышает локальный радиус графитизированной области. Такие трещины были определены как “видимые”, подразумевая возможность присутствия внутри графитизированной

области и более мелких микротрещин, которые просто не удается визуализировать.

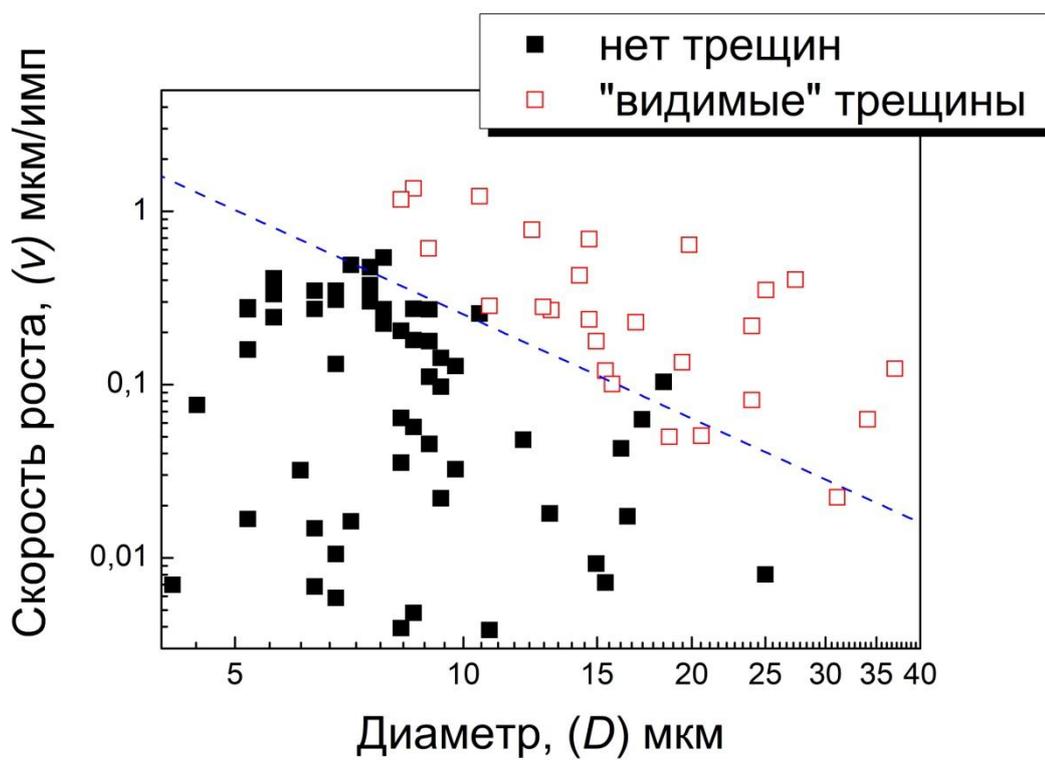


Рисунок 3.6. Диаграмма значений локального диаметра и скорости роста графитизированных микроструктур, провоцирующих интенсивное (“видимое”) растрескивание прилегающего алмаза.

Обозначенные различными символами экспериментальные точки на **Рисунке 3.6**, локализируются в двух практически не пересекающихся между собой областях координатного пространства V - D . Граница между этими областями не параллельна ни одной из координатных осей; следовательно, на возникновение “видимых” трещин влияют оба рассматриваемых параметра. Это наблюдение позволяет сделать однозначный вывод о том, что остаточные механические напряжения (статические), которые зависят согласно рассмотренной выше аналитической модели лишь от локального радиуса нитевидной микроструктуры, не имеют решающего влияния на возникновение “видимых” трещин в данных условиях. Пунктирная линия на **Рисунке 3.6** определяется простым выражением $V \cdot (\pi D^2/4) = 20 \text{ мкм}^3$ и выглядит достаточно

корректной аппроксимацией границы между двумя областями. Учитывая очевидный физический смысл использованного выражения, критерий возникновения “видимых” трещин может быть сформулирован следующим образом: интенсивное растрескивание алмаза происходит в тех случаях, когда объем материала, графитизованного за один импульс, превышает 20 мкм^3 . Выведенный феноменологический критерий позволяет предположить, в свою очередь, что анализируемое “перьеобразное” растрескивание окрестностей нитевидных микроструктур определяется динамическими механическими напряжениями при распространении волн сжатия/разрежения, вызванных быстрым расширением материала, модифицированного единичным лазерным импульсом.

Подчеркнем, что “перьеобразное” растрескивание происходит непосредственно на движущемся фронте графитизации; за фронтом расположение и форма боковых выступов не меняется. Напротив, рост микротрещин, окружающих объемные микроструктуры с большим поперечным сечением (см. пример на **Рисунке 2.31**), нередко продолжается на большом расстоянии (десятки и сотни микрон) и в течение нескольких секунд после прохождения фронта графитизации через заданную точку. Данный процесс, очевидно, обусловлен именно статическими механическими напряжениями.

3.2. Исследование лазерно-модифицированного материала методами КР спектроскопии

Спектроскопия КР является хорошо изученным и мощным исследовательским инструментом, позволяющим в числе прочего идентифицировать различные аллотропные формы углерода. Именно на основании спектров КР уже в первых экспериментах по лазерному микроструктурированию алмаза был сделан вывод о том, что причиной

появления непрозрачных микроструктур является фазовый переход алмаз→графит. Спектроскопия КР и в дальнейшем активно использовалась для изучения лазерно-индуцированных микроструктур в объеме алмаза, включая данное исследование. В различное время для этой цели использовалось несколько моделей КР спектрометров, в частности, LabRam HR-800 (длина волны возбуждения $\lambda=488$ nm) и NTEGRA Spectra, NT-MDT Co. ($\lambda=473$ nm). С помощью микроскопического объектива (x100) лазерное излучение фокусировалось в пятно диаметром ~ 1 мкм. Конфокальная конфигурация спектрометра имела глубину разрешения 2,8 мкм, т.е. 95% анализируемого сигнала комбинационного рассеяния приходила из области, границы которой располагались на расстоянии менее 2,8 мкм от фокальной плоскости объектива.

Как упоминалось в **разделе 1.3.1**, фазовый переход алмаз→графит сопровождается появлением в спектре КР двух специфических для sp^2 -связанного углерода широких пиков, имеющих максимумы на частоте ~ 1350 cm^{-1} (D-пик) и ~ 1580 cm^{-1} (G-пик). Положение и ширина этих пиков сложным образом зависят от степени неупорядоченности структуры sp^2 -углерода, а также от присутствия sp^3 -связанного углерода [110-111]. Для количественного описания структуры лазерно-модифицированного материала широко используется, во-первых, отношение между интегральными интенсивностями D и G пиков, которое позволяет оценить средний размер sp^2 -кристаллитов, а во-вторых, отношение между интегральными интенсивностями G пика и “алмазного” пика на 1332 cm^{-1} , которое предположительно характеризует содержание sp^2 -фазы в модифицированном материале (точнее, относительное изменение содержания от точки к точке и от образца к образцу).

Заметим, что попытка оценки “содержания sp^2 -фазы” неявно предполагает, что модифицированный материал представляет собой смесь sp^2 - и sp^3 -фаз. Это предположение не имеет конкретной фактологической основы в виде информации о реальном пространственном распределении углеродных фаз внутри модифицированного материала (например, данных о наличии микро- или нано-включений одной фазы в матрицу другой, образовании смеси

кристаллитов из различных фаз и т.д.). Данный подход исходит лишь из того факта, что полученные спектры КР как правило содержат компоненты, относящиеся к обеим углеродным фазам, что сильно затрудняет интерпретацию любых экспериментальных результатов, касающихся данного параметра. К тому же, результаты подробного двумерного спектроскопического картирования нитевидных микроструктур, представленные в [43, 179], наглядно демонстрируют сильные флуктуации “содержания sp^2 -фазы в модифицированном материале” от точки к точке даже в пределах одной микроструктуры. Этот факт делает практически невозможным характеристику и сравнение различных микроструктур с помощью данного параметра, измеренного в одной или даже нескольких точках. Об этом же свидетельствует неудачная попытка найти взаимосвязь данного параметра с условиями облучения, предпринятая в [181].

Средний размер sp^2 -зерен, вычисляемый на основе спектров КР, представляется более надежным и обоснованным параметром для описания внутренней структуры модифицированного материала. При исследовании спектроскопическими методами более десятка графитизированных нитей [A18], полученных при разных энергиях лазерного импульса и скоростях сканирования, размер sp^2 -кристаллитов варьировался в диапазоне 6–11 нм. Для графитизированной пластины, описанной в [A12], размер sp^2 -кристаллитов составил около 2.9 нм, а для изогнутой пластины из [A5] он был оценен на уровне ~ 1.5 нм. Однако, несмотря на значительный объем собранных экспериментальных данных, устойчивая корреляция данного параметра с условиями облучения или физическими свойствами микроструктур до сих пор не выявлена.

Более плодотворным оказалось применение спектроскопических методов для изучения влияния глубины залегания лазерно-модифицированного материала на его структуру [A5]. Для этой цели была сформирована изогнутая графитизированная пластина, один край которой выходил на поверхность алмазного кристалла, а противоположный располагался на глубине около 30

мкм (см. **Рисунок 3.7**). Возбуждающее лазерное излучение фокусировалось на поверхность пластины в нескольких точках, располагающихся на различной глубине. Спектры КР полученные в точках, показанных стрелками на **Рисунке 3.7** и пронумерованных #1-4, представлены на **Рисунке 3.8**.

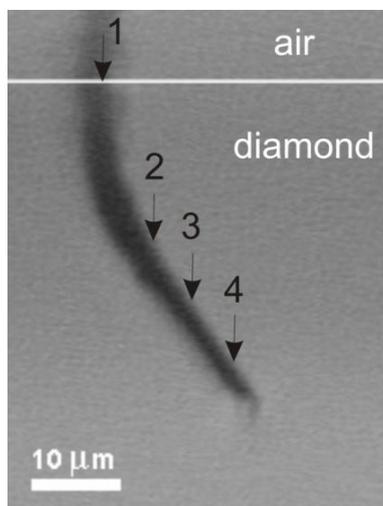


Рисунок 3.7. Иллюстрация к исследованию изогнутой графитизированной пластины, выходящей на поверхности алмазного кристалла, с помощью КР спектроскопии.

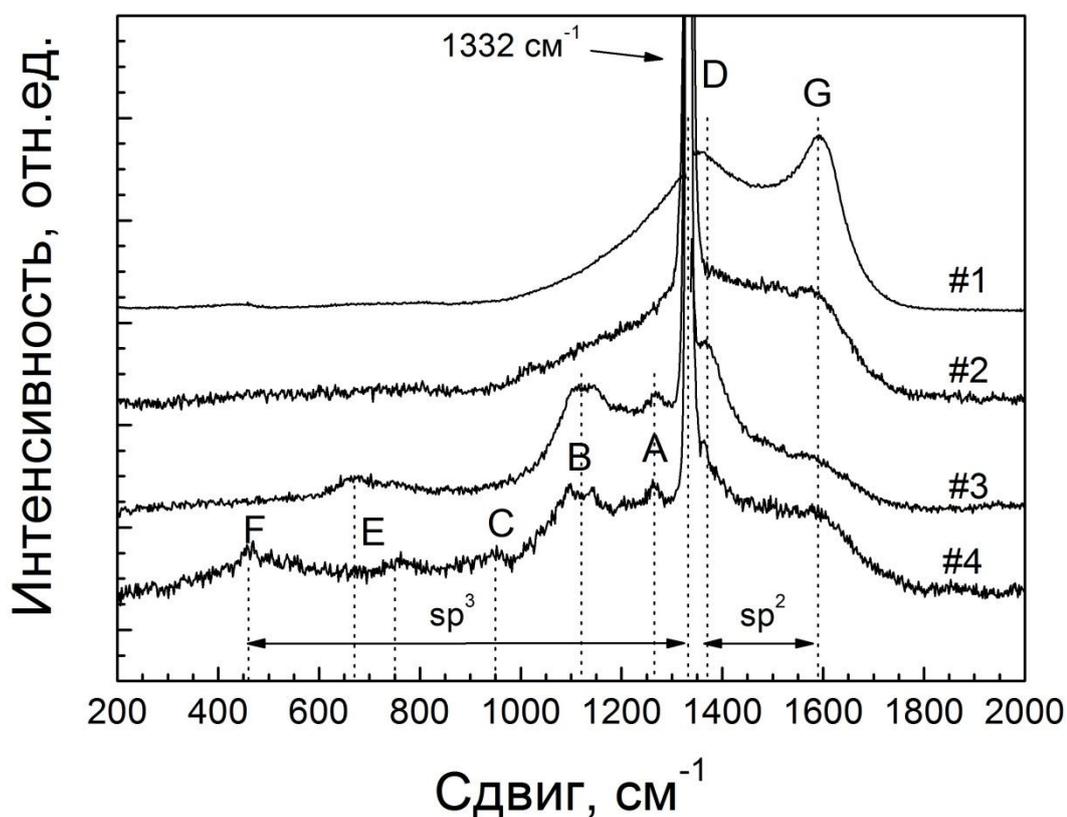


Рисунок 3.8. Спектры КР для выделенных точек #1-4 (см. **Рисунок 3.7**).

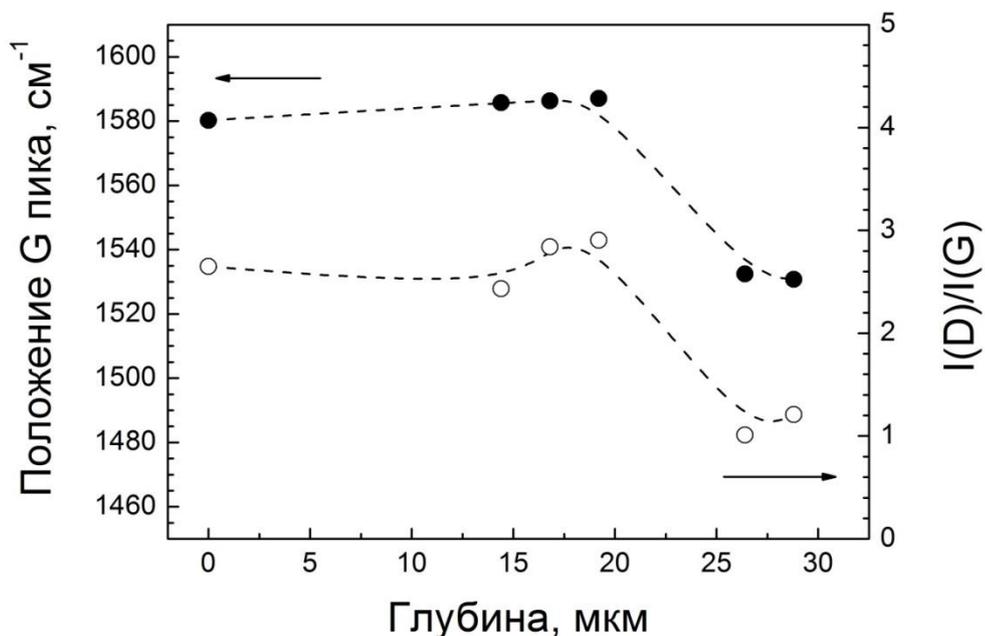


Рисунок 3.9. Влияние глубины погружения модифицированного материала на положение G-пика и отношение интегральных интенсивностей D- и G-пигов.

Полученные спектры в диапазоне $300\div 1800\text{ см}^{-1}$ были разложены на 8 пиков с Лоренцевским распределением, включая главный алмазный пик на частоте 1332 см^{-1} , D и G пики, а также ряд “низкочастотных” пиков, обозначенных на **Рисунке 3.8** латинскими буквами от “A” до “F”. Данные о положении G-пика и вычисленное отношение интегральных интенсивностей D и G пигов ($I(D)/I(G)$), представленные на **Рисунке 3.9** для разных глубин залегания, были интерпретированы с помощью известной модели, разработанной Феррари и др. [110]. В диапазоне глубин $0\div 20\text{ мкм}$ максимум G-пика располагается на частоте $1580\div 1590\text{ см}^{-1}$, а отношение интегральных интенсивностей D- и G-пигов достигает $2.5\div 3$, что характерно для нанокристаллического графита. Средний размер кристаллитов в этой области, рассчитанный с помощью формулы $L_a=C(\lambda)\cdot[I(D)/I(G)]^{-1}$ [110], где $C(488\text{ nm})\sim 35\text{ \AA}$ [182], составил 1.2-1.5 нм. На глубине более 25 мкм наблюдается одновременный сдвиг G-пика вниз по частоте до $\sim 1530\text{ см}^{-1}$ и снижение $I(D)/I(G)$ отношения до ~ 1 , что указывает на разупорядочение sp^2 -фазы и

трансформацию графита в аморфный углерод (а-С). Средний размер зерна sp^2 -фазы, вычисленный по формуле $L_a = 13 \text{ \AA} \cdot [I(D)/I(G)]^{0.5}$ [110], при этом практически не изменился.

Более высокая степень упорядоченности возникшей sp^2 -фазы вблизи поверхности алмазного кристалла может быть объяснена частичной релаксацией воздействующих на нее сжимающих напряжений (см. **Рисунок 3.10**). Как указывалось ранее, возникновение сжимающих напряжений обусловлено реакцией алмазной матрицы на расширение материала при лазерно-индуцированном фазовом переходе. Однако вблизи границ кристалла эти напряжения могут частично релаксировать, во-первых, благодаря выдавливанию модифицированного материала на поверхность, а во-вторых, из-за деформации свободной поверхности алмаза вокруг зоны модификации. Снижение сжимающих напряжений в приповерхностной зоне разгрузки упрощает процесс структурной перестройки при лазерной модификации и повышает степень упорядоченности возникшей sp^2 -фазы.

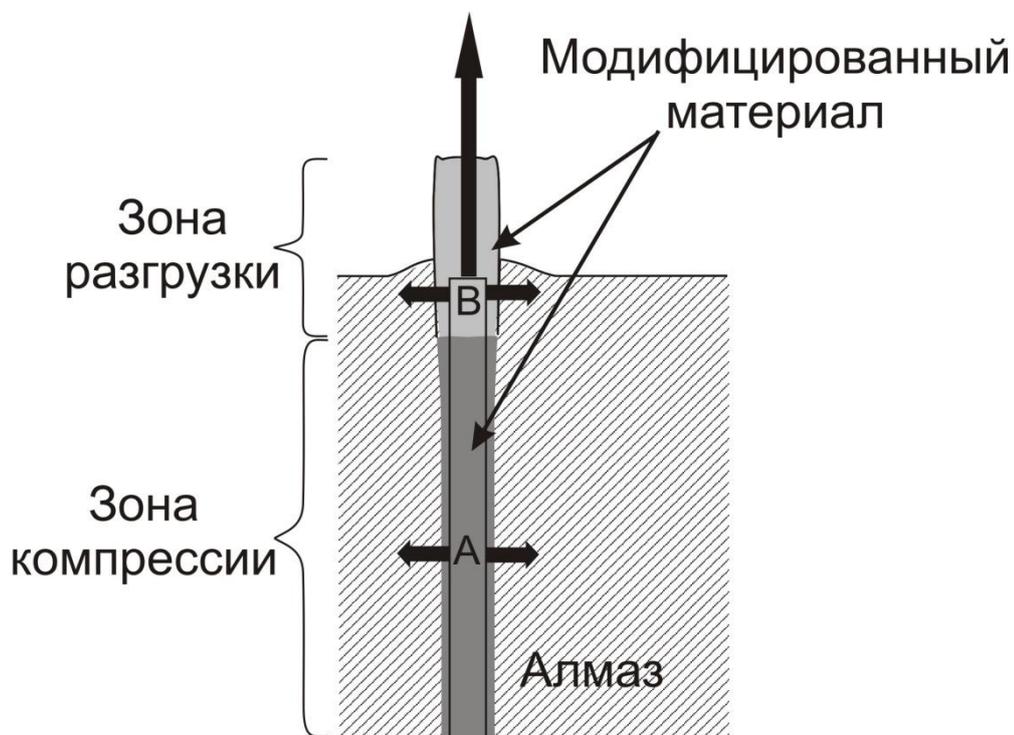


Рисунок 3.10. Иллюстрация различной релаксации сжатого лазерно-модифицированного материала вблизи свободной поверхности алмазного кристалла и вдали от нее.

Два наиболее интенсивных “низкочастотных” пика (“А” and “В”) наблюдались ранее в КР спектрах многих наноалмазных пленок [183-185]. Близкие аналоги всех пяти “низкочастотных” пиков были обнаружены также в КР спектре алмаза, подвергнутом высокоэнергетичной ионной имплантации, что резко снизило степень упорядоченности материала [186]. В работе [187] было высказано предположение, что появление “низкочастотных” пиков в разупорядоченном алмазе обусловлено эффектом пространственного ограничения фононов (phonon confinement effect). Обычно, благодаря закону сохранения импульса, в комбинационном рассеянии света участвуют только фононы из центра зоны Бриллюэна, импульс которых близок нулю ($q \approx 0$). Однако, сильное пространственное ограничение фононов границами кристаллитов или дефектами вызывает рост неопределенности величины импульса, что позволяет участвовать в рассеянии фононам с $q > 0$. В предельном случае, когда размер алмазного кристаллита оказывается сравним с константой алмазной решетки ($a = 3.567 \text{ \AA}$), следует ожидать участия в комбинационном рассеянии всех возможных фононов. В этом случае распределение интенсивности в спектре КР должно определяться функцией плотности фононных состояний (photon density of states, PDOS). **Таблица 3.1** позволяет убедиться в близости центральных частот “низкочастотных” КР пиков на **Рисунке 3.8** с основными расчетными максимумами PDOS алмаза [188], что выглядит убедительным подтверждением гипотезы о том, что фазовая трансформация алмаз→графит при лазерно-индуцированной модификации сопровождается сильным разупорядочением прилегающей алмазной матрицы.

Таблица 3.1. Сравнение положения “низкочастотных” пиков с спектрах КР и максимумов PDOS алмаза.

Пики	А	В	С	Е	F
В КР спектре (см^{-1})	1256÷1261	1127÷1152	950÷1000	652÷761	470÷500
В PDOS алмаза (см^{-1})	1260	1175	1020	800	560

Авторы работы [180], также наблюдавшие появление в спектрах КР заглубленных в алмаз, лазерно-индуцированных нитей нескольких “низкочастотных” пиков, близких по положению к пикам “А”, ”В” и ”С” на **Рисунке 3.8**, предложили альтернативную интерпретацию природы этих пиков, связав их с формированием сверхтвердых аллотропных форм углерода. В основе этого вывода лежит близость обнаруженных “низкочастотных” пиков к максимумам расчетных спектров КР для Z-углерода и гексагонального алмаза при давлении 18-20 ГПа, согласно [189].

Возникновение одного из “низкочастотных” пиков, близкого по положению к пику “В”, в спектре КР заглубленной лазерно-модифицированной области отмечалось также в работе [179]. Более того, присутствие “низкочастотных” пиков наблюдалось и в спектрах КР, относящихся к поверхностному графитизированному слою [108-109]. В то же время, в спектрах КР множества других заглубленных графитизированных микроструктур, полученных как нами, так и другими исследователями, появление каких-либо из “низкочастотных” пиков не отмечалось. Таким образом, на данный момент и природа данных пиков, и условия лазерного облучения, необходимые для их появления в спектре модифицированной области, остаются неясными.

3.3. Исследование внутренней структуры лазерно-модифицированного материала с высоким пространственным разрешением

К важным преимуществам спектроскопии КР при исследовании заглубленных графитизированных микроструктур относится возможность сфокусировать возбуждающее лазерное излучение и изучить спектр рассеяния в любой точке алмазного кристалла, на произвольной глубине. В то же время серьезным недостатком спектроскопии КР является сравнительно низкое

пространственное разрешение: полезный сигнал берется из области, латеральный размер которой превышает 1 мкм, а толщина в направлении пучка составляет не менее 3-4 мкм даже с использованием конфокальной схемы сбора излучения. Хотя спектроскопическое пространственное картирование наглядно продемонстрировало неоднородность лазерно-модифицированного материала на микроуровне [43, 179], оно оказалось неспособно выявить его действительную внутреннюю структуру. Для решения данной задачи потребовалось разработать новый подход, в основе которого лежит прецизионная полировка алмазного кристалла с целью “вскрытия” заглубленных графитизированных микроструктур и последующее комплексное исследование полученной поверхности с нанометровым пространственным разрешением [A12].

3.3.1. Описание методики

Графитизированные микроструктуры, предназначенные для данного исследования, создавались на глубине 100-150 мкм от ближайшей грани алмазного кристалла, т.е. гарантировано вне зоны “разгрузки”, обсуждавшейся в **разделе 3.2**. Для этой зоны, располагающейся вблизи поверхности алмазного кристалла, характерна частичная релаксация наведенных механических напряжений, что влияет на внутреннюю структуру модифицированного материала. После создания графитизированной микроструктуры ближайшая к ней грань кристалла подвергалась механической полировке с помощью чугунного диска с внедренным в его поверхность алмазным порошком вплоть до частичного удаления микроструктуры. Шероховатость поверхности после полировки не превышала 10 нм.

Исследование полученного таким образом поперечного сечения микроструктуры проводилось двумя методами, обеспечивающими высокое

пространственное разрешение. Во-первых, поверхность сечения изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (Carl Zeiss Merlin). Съемка проводилась в режиме вторичных электронов; без напыления какого-либо проводящего покрытия, что вынуждало использовать минимальные токи электронного пучка с целью ослабить эффект “зарядки” поверхности мишени электронами, обусловленный низкой электропроводностью алмаза. Наблюдаемый контраст был обусловлен главным образом морфологией поверхности, на которую влияла предшествующая механическая полировка поверхности, чувствительная к локальной твердости материала (сильно отличается для алмаза и графита). Дополнительный контраст мог возникать также из-за различной проводимости алмазной и графитовой фазы, влияющей на упомянутый выше эффект “зарядки” поверхности.

Второй задействованной методикой являлась атомно-силовая микроскопия (INTEGRA Spectra, NT-MDT Co.) в режиме сканирующей микроскопии сопротивления растекания (СМСР). Суть данного метода заключается в сканировании поверхности сечения протяженной лазерно-модифицированной области проводящим зондом атомно-силового микроскопа (АСМ) в контактном режиме, причем сила прижима АСМ-зонда остается постоянной. Максимально удаленная от зонда часть модифицированной области заземляется, а к проводящему зонду прикладывается напряжение смещения. Одновременно регистрируется вертикальное смещение зонда и ток через него, зависящий от локальной проводимости материала. Построчное двумерное сканирование образца позволяет получить как рельеф поверхности, так и распределение локальной проводимости на исследуемой поверхности.

Исследование внутренней структуры лазерно-модифицированного материала проводилось для двух типов микроструктур с различной геометрией: плоская пластина [А12] и одиночные прямые нити [А18]. Детали эксперимента и результаты, полученные в каждом случае, представлены ниже в отдельных подразделах.

3.3.2. Внутренняя структура графитизированной пластины

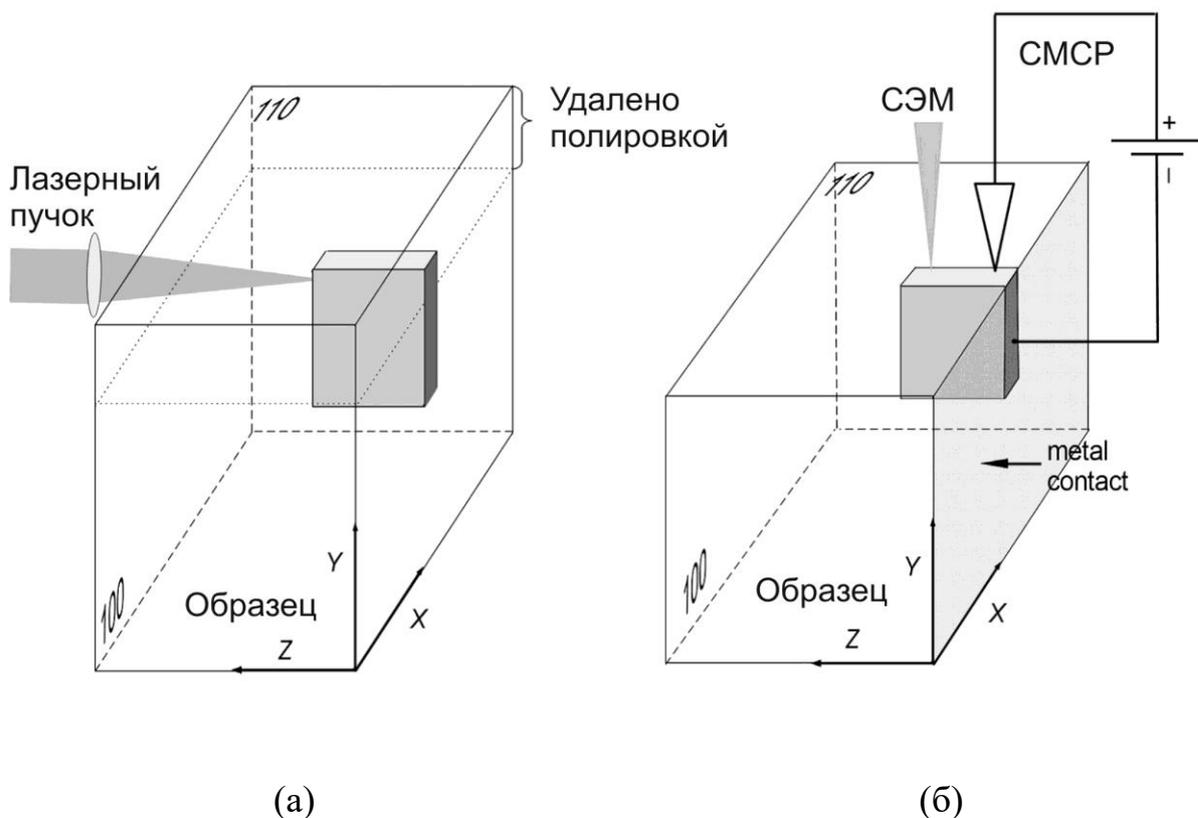


Рисунок 3.11. Схема подготовки образца и изучения внутренней структуры графитизированной пластины: (слева) создание пластины (часть алмазного кристалла, удаленная при механической полировке, показана пунктирной линией), (справа) исследования поперечного сечения пластины методами СЭМ и СТМР.

Графитизированная пластина ($200 \times 100 \times 5$ мкм³) была создана внутри CVD монокристалла алмаза размером $1.1 \times 1.2 \times 5$ мм³ с полированными гранями, используя Ti-сапфировый лазер ($\tau=140$ фс, $\lambda=800$ нм, $f=1$ кГц) как показано на **Рисунке 3.11а**. Лазерное излучение фокусировалось асферической линзой ($f=15$ мм) перпендикулярно грани (100) алмазного кристалла. Первоначально лазерные импульсы с энергией $Q=390$ нДж фокусировались позади дальней грани кристалла таким образом, чтобы оптический пробой алмаза происходил непосредственно на указанной грани. Затем кристалл начинал перемещаться вверх и вниз вдоль оси Y (см. **Рисунок 3.11**) со скоростью 50 мкм/с с

одновременным сдвигом в направлении от лазера (т.е. вдоль оси Z) с гораздо меньшей скоростью (0,6 мкм/с). Оптическое изображение созданной таким образом пластины, торец которой выходил на одну из граней (100), показана на **Рисунке 2.30**. На следующем этапе ближайшая к пластине грань (110) была подвергнута прецизионной полировке. Результатом полировки стало удаление ~150 мкм слоя алмаза, отделяющего графитизированную пластину от поверхности грани, а также небольшая часть самой пластины (~15 мкм) (см. **Рисунок 3.11а**).

Поверхность полученного поперечного сечения графитизированной пластины было тщательно очищено последовательно серной кислотой и ацетоном. Далее поперечное сечение пластины исследовалось с помощью СЭМ, а также методом СМСР, для чего на (100) грань алмазного кристалла, на которую выходил торец пластины, был напылен тонкий слой меди и приклеен заземляющий электрод (см. **Рисунок 3.11б**).

На СЭМ изображениях поперечного сечения графитизированной пластины (см. **Рисунок 3.12**) отчетливо видны черные нитевидные структуры, которые могут быть интерпретированы как включения некоего материала или трещины в исходной алмазной матрице. Протяженная вертикальная линия, идущая вдоль пластины, дополняется множеством более коротких (< 3 мкм) отрезков, пересекающих первую под различными углами. В зависимости от их относительной ориентации, короткие отрезки можно разбить на два типа. Большинство отрезков ориентировано почти перпендикулярно вертикальной линии (тип #1), но встречаются и такие, что расположены под углом $\sim 35^\circ$ к центральной линии (тип #2). Видимая ширина “нитей” варьируется в диапазоне 40–100 нм.

Пространственная ориентация коротких отрезков (тип #1 и #2) соответствует возможным пересечениям алмазных плоскостей $\{111\}$ с плоскостью $\{110\}$, совпадающей с изучаемой плоскостью поперечного сечения. Учитывая известную тенденцию к преимущественному растрескиванию алмаза вдоль плоскостей $\{111\}$, этот факт дает веские основания предположить, что

либо появление коротких отрезков обусловлено растрескиванием алмазной матрицы, либо они сами представляют собой трещины в алмазе. Вертикальная линия на **Рисунке 3.12** также соответствует наиболее вероятному расположению макроскопической трещины, формирующейся на фронте растущей графитизированной пластины. Действительно, при расширении модифицированного материала в форме тонкой пластины (см. **Рисунок 3.13**), растягивающие напряжения на фронте графитизации направлены преимущественно перпендикулярно плоскости пластины, что провоцирует формирование единой (центральной) трещины, лежащей в плоскости пластины.

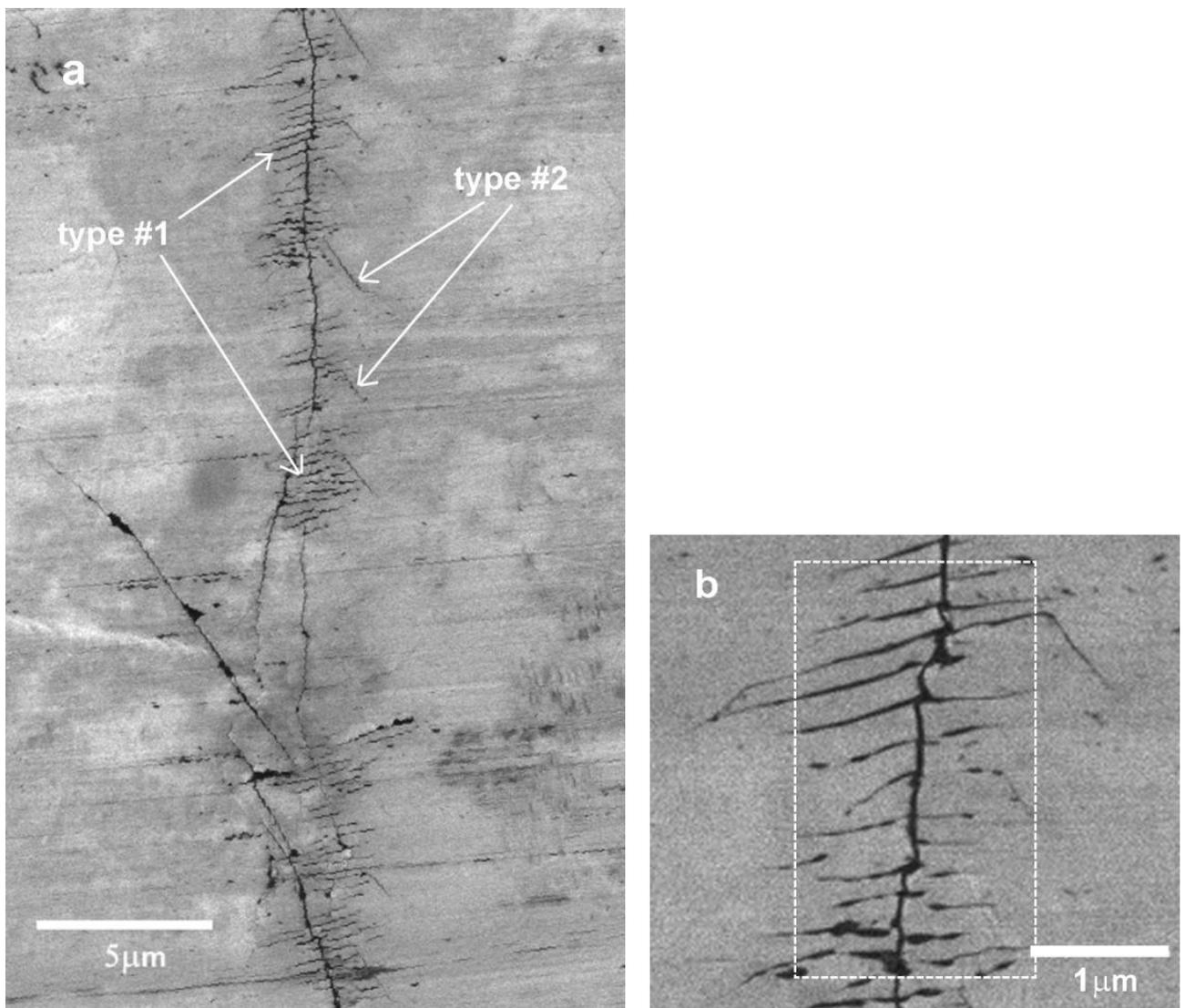


Рисунок 3.12. СЭМ изображения поверхности поперечного сечения графитизированной пластины с различным увеличением.

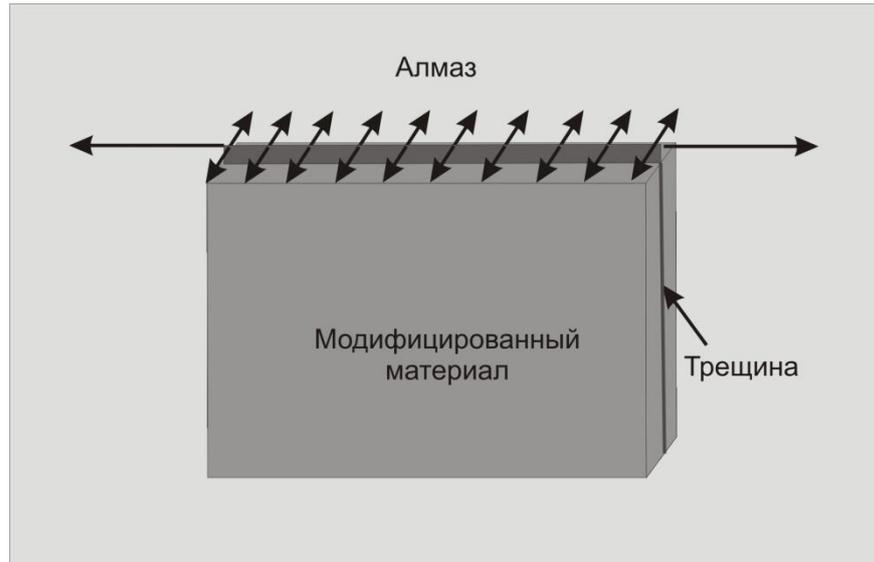


Рисунок 3.13. Иллюстрация распределения механических напряжений на фронте растущей графитизированной пластины (пластина растет снизу вверх).

Рисунок 3.14 демонстрирует результаты пространственного картирования распределения локальной электропроводности на поверхности поперечного сечения графитизированной пластины с помощью СМСП метода. Большая часть тестируемой поверхности представлена черным фоном, указывающим на чрезвычайно низкую локальную электропроводность, типичную для алмазной матрицы. Светлые нитевидные наноструктуры, представляющие собой участки поверхности с повышенной локальной электропроводностью, могут быть однозначно интерпретированы как нанокристаллические графитовые включения, о наличии которых внутри лазерно-модифицированной области можно судить по спектрам КР (см. [A12] и пояснения в разделе 3.2).

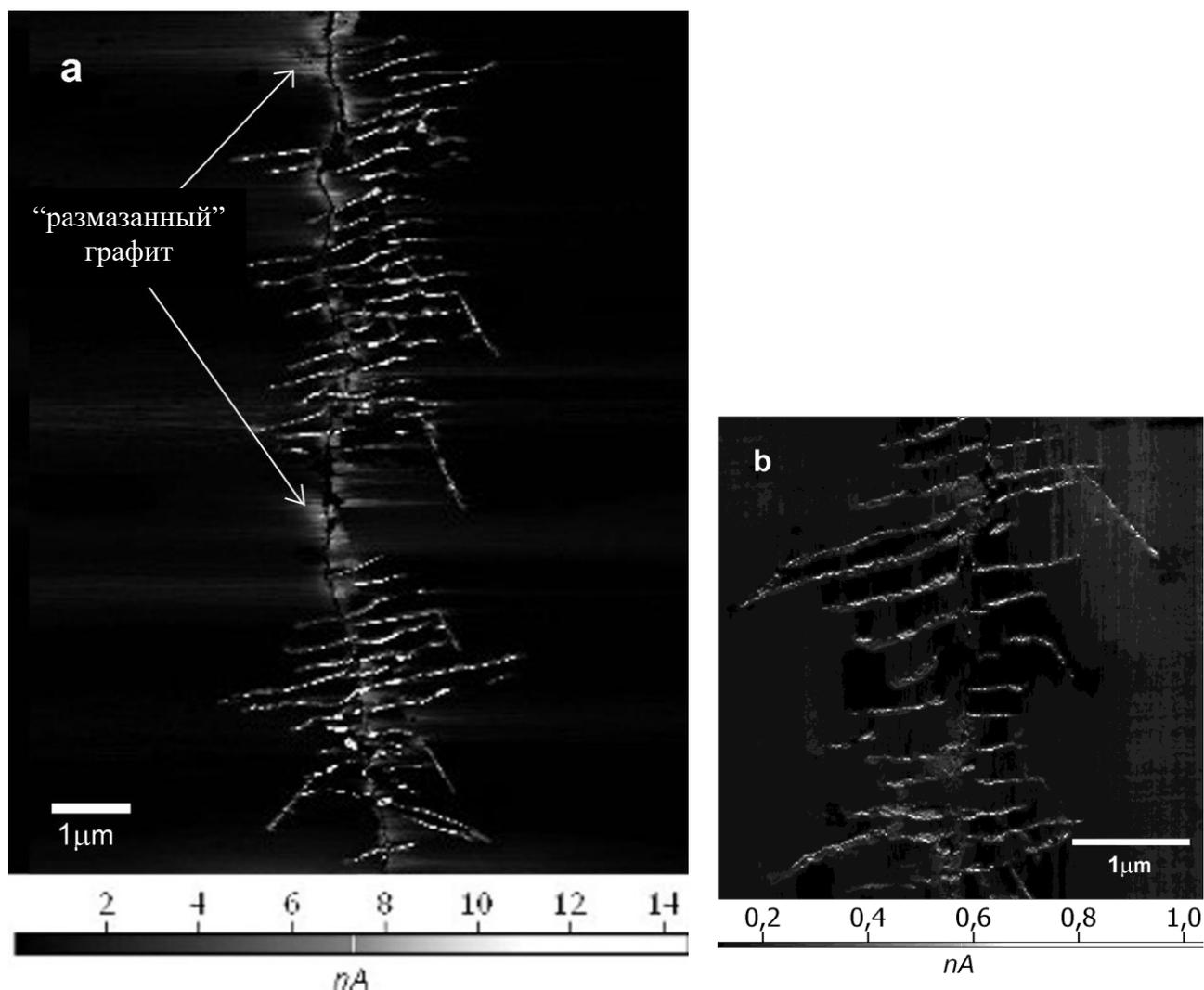


Рисунок 3.14. а) СМСП-карта локальной проводимости поверхности поперечного сечения графитизированной пластины; б) увеличенный участок СМСП-карты (точно соответствует СЭМ изображению на **Рисунке 3.126**).

На **Рисунке 3.14б** представлен фрагмент СМСП карты проводимости именно того участка поверхности, который в виде СЭМ изображения показан на **Рисунке 3.126**. Очевидное сходство между этими рисунками (с учетом инвертированной яркости) позволяет сделать вывод, что все короткие трещины (тип #1 и #2), обнаруживаемые на СЭМ изображении изучаемой поверхности, заполнены графитом и хорошо проводят электрический ток. В отличие от коротких трещин, вертикальная центральная трещина не демонстрирует повышенной локальной проводимости. Необходимо учитывать, однако, что для наблюдения повышенной электропроводности внутри коротких трещин

необходимо эффективное протекание тока по всей цепи – от касающегося изучаемой поверхности зонда до заземленного электрода. С высокой степенью вероятности, интегральная электропроводность обеспечивается именно заполненной графитом центральной трещиной, которая пересекает короткие трещины и соединяет их с заземленным контактом на алмазной грани. В этом случае, низкая локальная электропроводность внутри вертикальной центральной трещины на СМСР-карте является артефактом, который может объясняться, например, выскабливанием графитовой фазы из верхней части трещины в процессе механической полировки образца. Это приводит к формированию канавки, проходящей вдоль трещины, графитовое дно которой оказывается недоступной для зонда атомно-силового микроскопа. Косвенным подтверждением реализации данного сценария является «размазывание» проводящей графитовой фазы по поверхности поперечного сечения в окрестностях центральной трещины (см. указатель «размазанный графит» на небольшие светлые участки, примыкающие к центральной трещине, на **Рисунке 3.14**). Аналогичное выскабливание графита из коротких трещин, если и происходит, то гораздо менее эффективно, по-видимому, из-за их меньшей толщины.

Представленные выше результаты комплексного исследования поперечного сечения графитизированной пластины свидетельствуют о том, что бóльшую часть видимой в оптический микроскоп лазерно-модифицированной области занимает исходная алмазная матрица. Возникший нанокристаллический графит локализован внутри нанотрещин и формирует графитовые нанопластины, которые контактируют друг с другом, образуя единую трехмерную проводящую сеть. Судя по **Рисунку 3.12**, толщина алмазного слоя, пронизанного графитовыми включениями, варьируется в диапазоне 1-3 мкм, в то время как определяемая с помощью оптического микроскопа (см. **Рисунок 2.30б**) толщина графитизированной пластины достигает 8 мкм. Долю исходного алмаза, преобразованного лазерным излучением в графит, определить достаточно трудно из-за неравномерности

внутренней структуры. Приблизительная оценка данного параметра была получена для участка поперечного сечения, отмеченного на **Рисунке 3.12б** белой пунктирной линией. Исходя из того, что графит локализован в виде нанопластин, выходящих на поверхность сечения, была сделана оценка объемной доли графита внутри указанного участка (~16%) путем определения доли поверхности на СЭМ изображении, занятой темными (“графитовыми”) участками.

3.3.3. Внутренняя структура графитизированных нитей

Внутренняя структура графитизированных нитей исследовалась более подробно, чем структура пластины, описанная в предыдущем разделе, прежде всего, из-за более широкого практического использования микроструктур этого типа. При этом изменения в методике эксперимента были минимальны. Нити также создавались внутри CVD монокристалла алмаза в основном с помощью Ti-сапфирового лазера (Spectra Physics, $\lambda=800\text{nm}$) с перестраиваемой длительностью импульса (150 фс – 5 пс), как показано на **Рисунке 3.15**. В некоторых случаях использовался также мультирежимный дисковый лазер (VaryDisk50, $\lambda=1030\text{ nm}$), позволявший получать 10 нс импульсы. Лазерное излучение фокусировалось асферической линзой ($f=15\text{ мм}$) перпендикулярно одной из граней алмазного кристалла. Первоначально фокус располагался далеко позади задней грани кристалла и медленно сдвигался навстречу лазеру до тех пор, пока плотность энергии на задней грани кристалла не достигала порогового значения, вызывающего оптический пробой этой грани. После этого осуществлялось формирование нити, проходящей сквозь весь образец от задней грани до передней, путем перемещения кристалла с постоянной скоростью (1-50 мкм/сек) по направлению от лазера с одновременным облучением лазерными импульсами с энергией 0.22-1.6 мкДж и частотой 1 кГц.

При облучении 10 нс импульсами их энергия составляла 10 мкДж, а скорость – 15 мкм/сек. Все нити создавались на расстоянии 100-150 мкм от одной из боковых граней кристалла, причем направление перемещения кристалла (а значит, и ось нити) составляла угол $\sim 5^\circ$ к данной грани (см. **Рисунок 3.15а**). На следующем этапе производилась прецизионная полировка боковой грани вплоть до частичного удаления нити. Наклон нитей к полируемой грани снижал требования к точности контроля длительности процесса полировки и позволял получать квази-продольные сечения сразу нескольких нитей, созданных внутри кристалла.

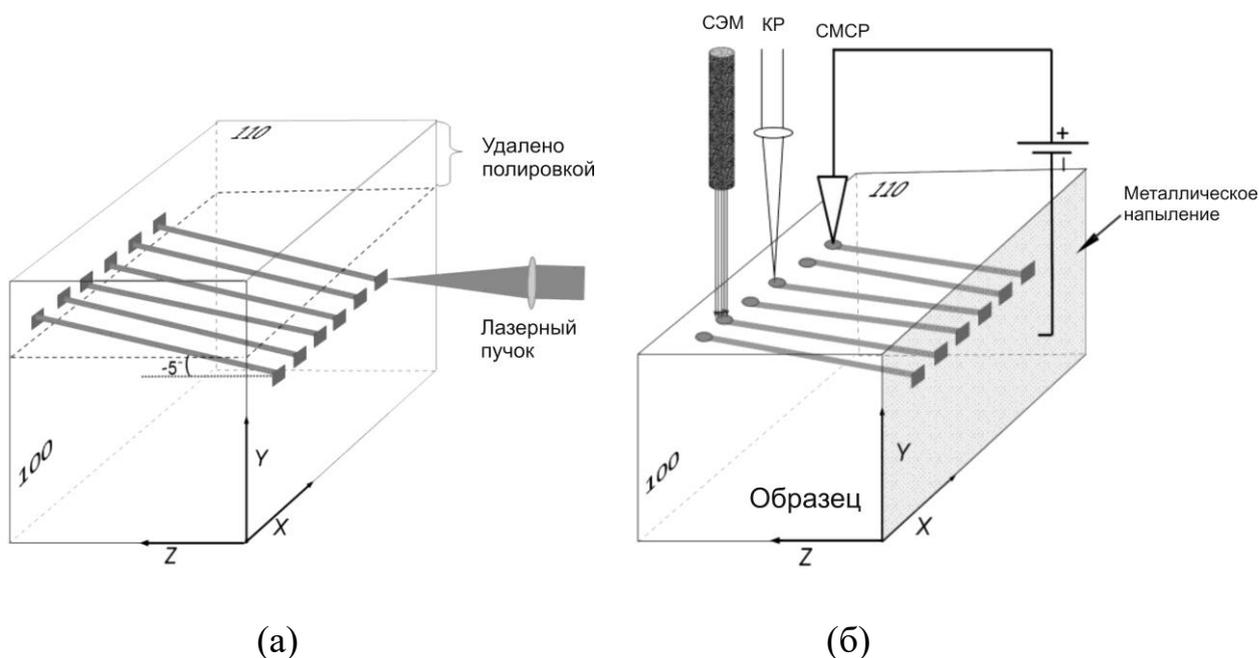


Рисунок 3.15. Схема подготовки образца и изучения внутренней структуры графитизированных нитей: а) создание нитей (часть алмазного кристалла, удаленная при механической полировке, показана пунктирной линией), б) исследования поперечного сечения пластины методами СЭМ, КР-спектроскопии и СМСР.

Поверхность полученного сечения графитизированных нитей очищалась последовательно серной кислотой и ацетоном. Далее сечение нити, имеющее форму близкую к эллипсу длиной 80-100 мкм, исследовалось с помощью СЭМ, а также методом СМСР, для чего на грань алмазного кристалла с

сохранившимися торцами нитей напылялся тонкий слой меди и приклеивался заземляющий электрод (см. **Рисунок 3.156**).

Типичное СЭМ изображение сечения нити, созданной ультракороткими (5 пс) импульсами и соответствующая СМСП карта локальной проводимости данного участка поверхности представлены на **Рисунке 3.16**. Как и в случае графитизированной пластины, все темные включения, видимые на СЭМ изображении, имеют высокую проводимость, что позволило идентифицировать их как графитовые включения. Эти включения имеют длину несколько микрон и располагаются либо перпендикулярно лазерному лучу (оси нити), либо под углом около 35° к ней. Принципиальное отличие внутренней структуры нитей от структуры пластины заключается в отсутствии центральной (осевой) трещины.

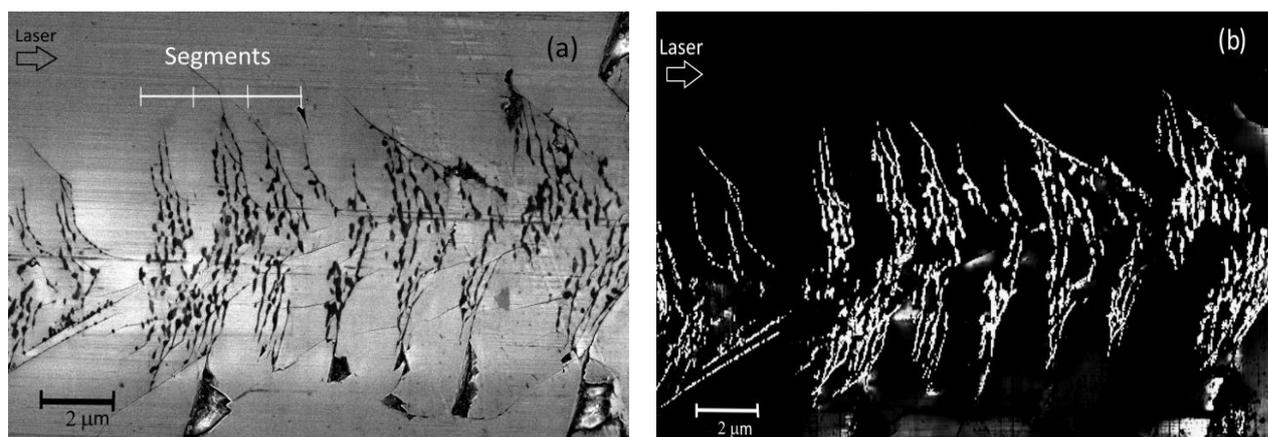


Рисунок 3.16. а) СЭМ изображение центральной части квази-продольного сечения нити ($\tau=5$ пс, 36 мкм/сек, 0.4 мкДж), б) СМСП карта того же участка сечения нити.

Увеличенное СЭМ изображение квази-продольного сечения параллельно плоскости (110) нити, вытянутой вдоль направления [100], и подробная схема расположения предпочтительных плоскостей растрескивания (т.е. плоскостей {111}) относительно плоскости сечения представлены на **Рисунке 3.17**. Наблюдаемые выходы графитовой фазы на плоскость сечения полностью соответствуют ожидаемому расположению трещин параллельных плоскостям {111}. Важной особенностью внутренней структуры данных нитей, как и других нитей, созданных ультракороткими лазерными импульсами, является

группировка графитовых нанопластин в кластеры, боковые границы которых задаются наклонными нанопластинами (см. **Рисунок 3.16-3.17**). В дальнейшем, для обозначения данных кластеров будет использоваться термин “микросегменты”.

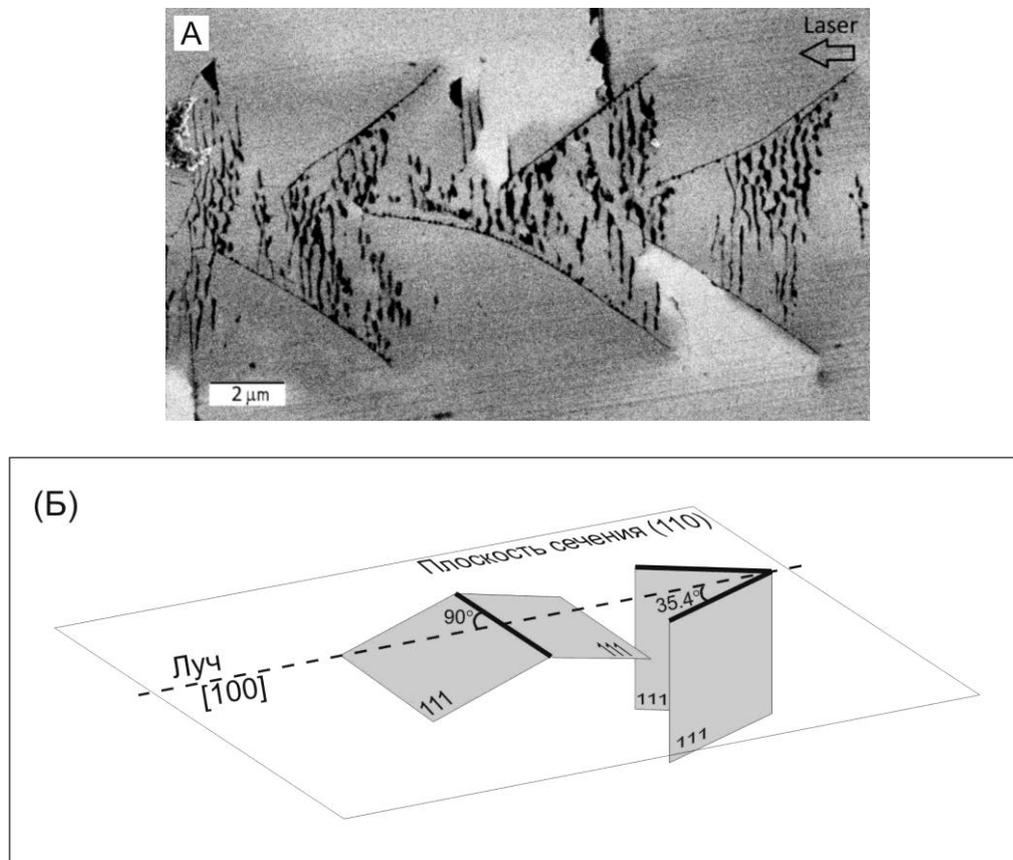


Рисунок 3.17. а) СЭМ изображение центральной части квази-продольного сечения нити ($\tau=5$ пс, 15 мкм/сек, 0.8 мкДж), вытянутой вдоль направления $[100]$, для плоскости сечения (110) , б) Схема расположения плоскостей $\{111\}$ относительно плоскости сечения (110) и направления лазерного луча (оси нити) $[100]$.

Поскольку графитовые включения-нанопластины всегда расположены параллельно плоскостям $\{111\}$, их взаимная конфигурация определяется кристаллографической ориентацией нити в алмазном кристалле $[A21]$. Данный факт наглядно иллюстрирует **Рисунок 3.18**, представляющий СЭМ изображения квази-продольных сечений двух нитей, оси которых направлены вдоль $[110]$, в отличие от нитей с ориентацией $[100]$, показанных на **Рисунке 3.16-3.17**. Нити, представленные на **Рисунке 3.18а** и **Рисунке 3.18б**, были созданы при одинаковых условиях облучения, однако их плоскости сечения

взаимно ортогональны: (100) и (110). Чтобы облегчить восприятие **Рисунка 3.18б**, графитовые включения на нем выделены контрастными черными линиями, что упрощает их идентификацию на фоне многочисленных дефектов полировки. В полном соответствии со схемой расположения плоскостей {111} на **Рисунке 3.18в**, выходы некоторых графитовых нанопластин на полированную поверхность расположены в данном случае параллельно оси нити. Выходы других нанопластин на полированную поверхность расположены либо перпендикулярно оси нити (для плоскости сечения (100), **Рисунок 3.18а**), либо повернуты к ней под углом около 54.6° (для плоскости сечения (110), **Рисунок 3.18б**).

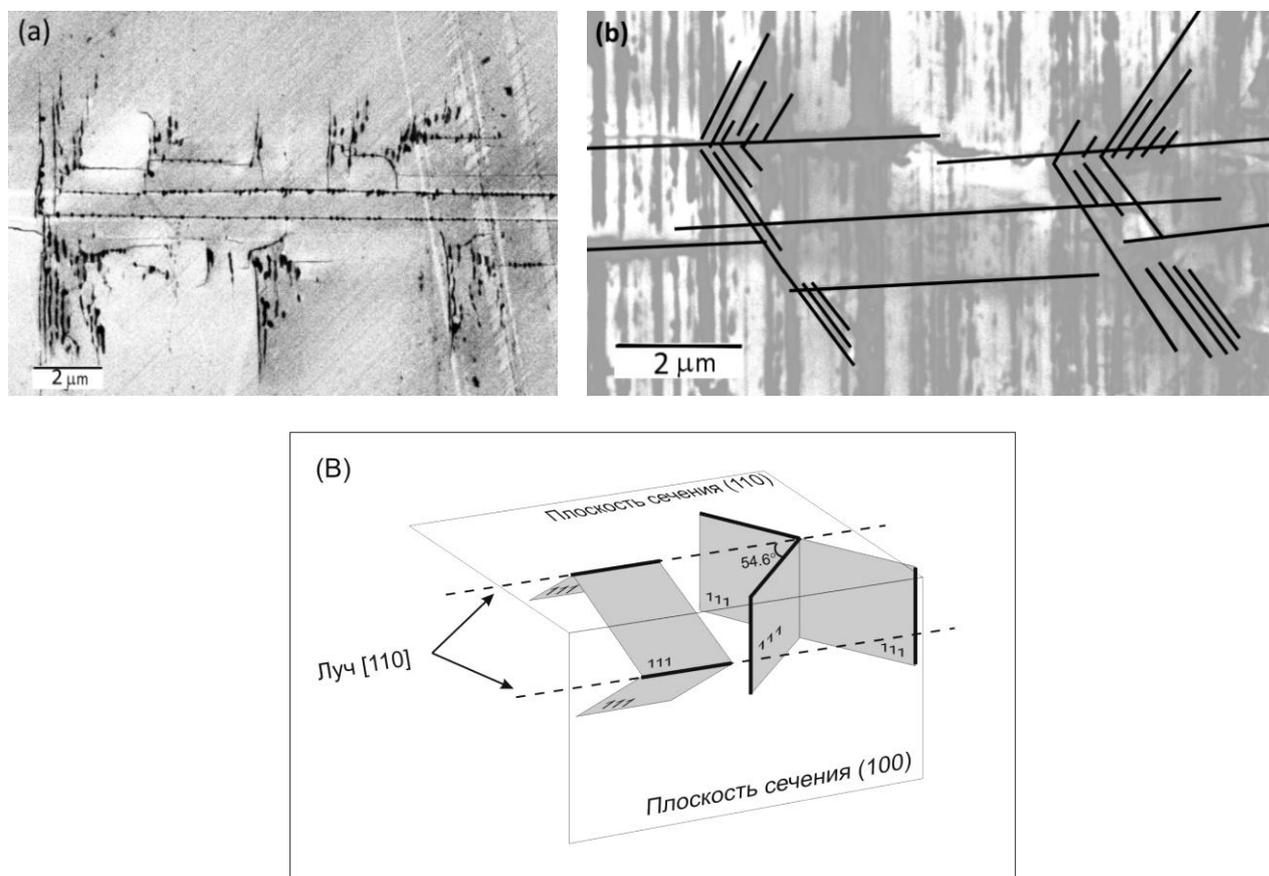


Рисунок 3.18. а) СЭМ изображение центральной части квази-продольного сечения нити ($\tau=5$ пс, 15 мкм/сек, 0.8 мкДж) ориентированной вдоль направления [110] для плоскости сечения (100), б) СЭМ изображение такой же нити для плоскости сечения (110), в) Схема расположения плоскостей {111} относительно плоскостей сечения (100) и (110) когда лазерный луч (ось нити) направлен вдоль [110].

Описанная выше внутренняя структура характерна для всех нитей, сформированных ультракороткими лазерными импульсами (150 фс – 5 пс). Средняя толщина нанопластин (100-200 нм) возрастает при увеличении скорости движения фокуса (**Рисунок 3.19а**), одновременно с ростом плотности энергии на фронте растущей нити (см. **Рисунок 2.15б**). Напротив, изменение энергии импульсов практически не влияет на толщину нанопластин (**Рисунок 3.19б**), как и на плотность энергии (см. **Рисунок 2.16б**). Это наблюдение позволяет предположить, что именно плотность энергии в зоне формирования графитовых нанопластин является тем фактором, который определяет их толщину. Было обнаружено также, что увеличение длительности импульса (150 фс \rightarrow 1 ps \rightarrow 5 ps) при неизменных остальных условиях облучения сопровождается заметным ростом средней толщины нанопластин, в частности при энергии импульса 0.8 мкДж и скорости перемещение образца 15 мкм/сек наблюдается двукратный рост толщины (80 нм – 150 нм).

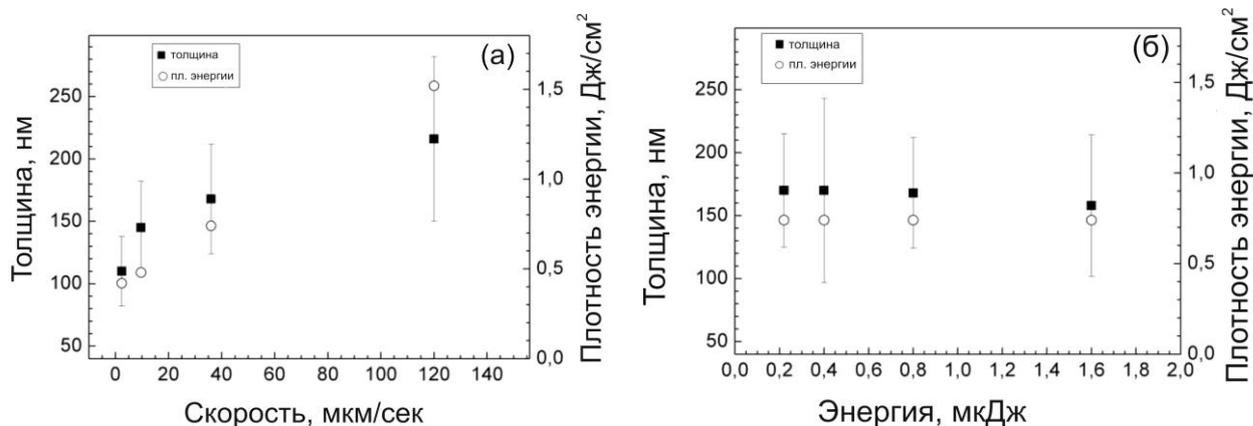


Рисунок 3.19. (а) Зависимость толщины графитовых нанопластин от скорости фокуса в сравнении с плотностью энергии на торце нити, (б) зависимость толщины графитовых нанопластин от энергии импульса в сравнении с плотностью энергии на торце нити.

Средняя длина “микросегментов” (2-6 мкм) зависит как от скорости движения фокуса, так и от величины энергии импульсов, причем обе зависимости немонотонны и не коррелируют с изменением плотности энергии на фронте. При увеличении длительности импульса (150 фс \rightarrow 1 ps \rightarrow 5 ps) средняя длина “микросегментов” также возрастает.

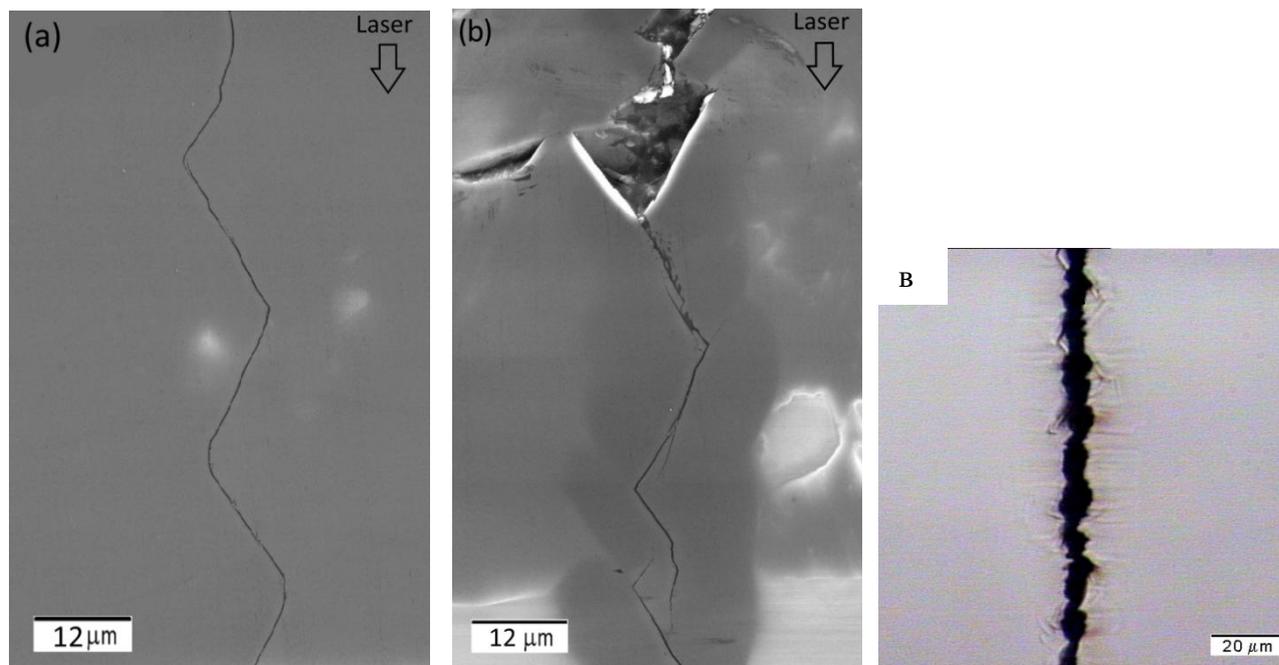


Рисунок 3.20. (а-б) СЭМ изображения квази-продольного сечения нити ($\tau=10$ нс, 15 мкм/сек, 10 мкДж) ориентированной вдоль направления $[100]$ для плоскости сечения (110) , (в) оптическое изображение нити.

Внутренняя структура нитей кардинально трансформируется при увеличении длительности импульса до 10 нс (**Рисунок 3.20**) [A21]. Это выражается, прежде всего, в многократном уменьшении числа генерируемых графитовых нанопластин и в исчезновении кластеров-“микросегментов”. При этом, возникшие нанопластины выстраиваются в непрерывную последовательную “цепочку” со сравнительно редкими расщеплениями. Ориентация нити и плоскости сечения на **Рисунке 3.20** совпадают с аналогичными параметрами на **Рисунке 3.17**, поэтому для нее справедлива и схема на **Рисунке 3.17б**. Большинство нанопластин, наблюдаемых на поверхности квази-продольного сечения, ориентировано перпендикулярно плоскости сечения (угол $\sim 35^\circ$ относительно оси нити). Однако, если бы нить состояла только из подобных нанопластин, ее оптическое изображение (см. **Рисунок 3.20в**) выглядело бы как тонкая извилистая линия. В действительности же видимая ширина нити достигает в некоторых точках 10-12 мкм, что однозначно указывает на присутствие нанопластин, наклоненных под углом $\sim 35^\circ$ к плоскости сечения. Об этом же свидетельствует и удаление в

процессе полировки алмазного фрагмента в виде треугольной пирамиды (**Рисунок 3.20б**), возникшего в результате пересечения трех графитовых наноплатин с различной ориентацией: двух перпендикулярных плоскости сечения и одной наклоненной под углом $\sim 35^\circ$. Средняя толщина графитовых нанопластин в нити, созданной 10 нс импульсами, составляет примерно 250 нм, что превышает значения, характерные для ультракоротких импульсов.

3.4. Электропроводность графитизированных нитей

Электропроводность графитизированных нитей традиционно характеризуется величиной среднего удельного сопротивления (ρ), которое рассчитывается исходя из измеренного среднего электрического сопротивления нити (R), а также ее длины (l) и средней площади сечения (S), определяемой с помощью оптического микроскопа: $\rho = R Sl$. Данная характеристика исторически тесно связана с проблемой внутренней структуры нитей, поскольку уже в первых публикациях по лазерному микроstructuringу алмаза [31, А4] обращалось внимание на то, что среднее удельное сопротивление создаваемых нитей на несколько порядков превышает удельное сопротивление графита, из которого эти нити состоят согласно данным КР спектроскопии. Высказывалось предположение, что причиной этого несоответствия является внутренняя неоднородность лазерно-модифицированного материала, т.е. присутствие внутри него некоторой доли “не-графитовой” фазы. Именно эти соображения стали отправной точкой для последующих попыток выяснить характер и степень неоднородности внутренней структуры модифицированного материала.

Использование экспериментального подхода, описанного в предыдущем разделе, позволило установить, что возникший в результате фазового перехода графит действительно занимает лишь небольшую часть визуально

определяемого модифицированного объема и локализуется внутри него в виде нанопластин, разделенных прослойками исходного алмаза. С одной стороны, эта информация разъяснила причину аномально высокого по сравнению с графитом **среднего** удельного сопротивления лазерно-модифицированного материала, которое вычисляется в предположении, что весь видимый модифицированный объем участвует в переносе электрического заряда. С другой стороны, это не снимает с повестки дня проблему электропроводности графитизированных микроструктур, а скорее заставляет переформулировать ее, например, следующим образом: *как вычислить величину электрического сопротивления графитизированных нитей на основе имеющихся данных об их внутренней структуре.*

В этой связи, все исследования внутренней структуры графитизированных нитей сопровождалось измерением их электрического сопротивления, на основе которого рассчитывалось также среднее удельное сопротивление лазерно-модифицированного материала. Для измерений использовались нити, проходящие сквозь весь алмазный кристалл так, что торцы каждой нити располагались на противоположных гранях кристалла. Важным фактором, влияющим на точность и воспроизводимость измерений, являлось создание хорошо проводящих электрических контактов на торцах нити. Трудность создания таких контактов обусловлена, во-первых, небольшим диаметром нитей (3-8 мкм), а во-вторых, неоднородностью нитей вблизи торцов (сужения, разрывы), из-за вероятностного характера оптического пробоя и растрескивания алмаза вокруг нитей.

Как правило, в алмазной пластине формировалось сразу несколько нитей при различных условиях облучения. Для создания высококачественных электрических контактов была разработана комбинированная процедура, состоящая из двух этапов. На первом этапе торцы каждой нити подвергались абляции импульсами эксимерного ArF-лазера ($\lambda=193$ нм, $\tau=20$ нс) на глубину 10–20 мкм. Размер квадратного лазерного пятна составлял 50×50 мкм² и торец нити располагался в центре пятна. Это позволяло, во-первых, гарантированно

удалить дефектный участок нити, а во-вторых, создать на дне сформированного кратера (и на торце нити) хорошо проводящий графитовый слой толщиной несколько сотен нанометров. На втором этапе, на торце нити создавалась контактная площадка с характерным размером 400×400 мкм², что было достаточно для уверенного попадания в нее микрощупа. Контактная площадка формировалась либо путем вакуумного напыления тонкого слоя серебра в установке UNIVEX 300 через контактную металлическую маску из 0.1 мм стальной фольги, либо путем абляции эксимерным лазером на глубину несколько микрон дополнительной области вокруг торца нити. Электрофизическая характеристика лазерно-индуцированных нитей проводилась на измерительной установке ASEC-3. Один из электрических контактов установки представляет собой медный столик с никелевым покрытием, на который и помещалась алмазная пластина через тонкий слой электропроводной пасты. Второй контакт установки – металлический микрощуп помещали сверху на одну из контактных площадок на поверхности алмазной пластины. Полученные вольт-амперные характеристики (± 10 В) аппроксимировались линейной функцией, из наклона которой определялось сопротивление нити. Процедура измерения сопротивления повторялась для каждой нити несколько раз (с удалением и повторной установкой микрощупа), после чего вычислялось среднее значение сопротивления нити.

Таблица 3.1. Среднее удельное сопротивление нитей в зависимости от длительности лазерных импульсов [A21].

Длительность импульса	150 фс	5 пс	10 нс
Удельное сопротивление [Ом см]	23.3±0.1	0.92±0.09	0.034±0.01
Скорость перетяжки, мкм/сек	15	15	15
Энергия импульса, мкДж	0.8	0.8	10

Сопоставляя собранные данные по внутренней структуре и электропроводности графитизированных нитей, можно констатировать, что на

настоящий момент предсказание электрических свойств представляется возможным лишь для нитей, создаваемых наносекундными лазерными импульсами. Данные нити имеют значительно более низкое среднее удельное сопротивление (см. **Таблицу 3.1** и [179]), чем нити, формируемые ультракороткими импульсами, и более простую конфигурацию графитовых нанопластин. Действительно, нанопластины, перпендикулярные плоскости сечения на **Рисунке 3.19а**, образуют в первом приближении сплошную проводящую ленту толщиной ~ 250 нм и шириной ~ 7.6 мкм (последний параметр соответствует средней видимой толщине нити). “Лента” периодически изгибается, что увеличивает ее длину по сравнению с длиной нити примерно в 1.2 раза. Нерегулярное и трудно учитываемое появление дополнительных нанопластин, контактирующих с данной “лентой”, но параллельных двум другим “парным” плоскостям $\{111\}$, равнозначно локальному уширению “ленты”, которое потенциально способно уменьшить макроскопическое сопротивление нити не более, чем в два раза (если дополнительные нанопластины сформируют еще одну полную ленту). Пренебрегая указанной неопределенностью, было рассчитано удельное сопротивление проводящей “ленты” (1.4 мОм см), которое оказалось очень близко к известным значениям для поликристаллического графита ($0.8 \div 1$ мОм см [92-93]). Очевидно, столь же успешно может быть решена и обратная задача, а именно, вычисление электрического сопротивления нити исходя из удельного сопротивления графита, толщины и длины нити, а также толщины образующих ее графитовых нанопластин.

Применительно к нитям, сформированным ультракороткими лазерными импульсами, проведение подобных расчетов на данный момент не представляется возможным в связи с их более сложной внутренней структурой. Намного большее количество графитовых нанопластин и отсутствие надежных данных об электрических контактах между ними не позволяет разработать адекватную модель переноса электрического заряда вдоль нитей. Тем не менее, проведенные эксперименты позволили выявить несколько интересных

закономерностей, касающихся взаимосвязи внутренней структуры нитей и их электропроводности.

Во-первых, было обнаружено, что среднее удельное сопротивление сложным образом зависит от скорости движения фокуса и энергии лазерного импульса при фиксированной длительности импульса (5 пс), достигая минимального уровня при некоторых промежуточных значениях обоих параметров (см. **Рисунок 3.21**). Такое поведение удельного сопротивления не коррелирует с монотонным изменением толщины графитовых нанопластин, представленным на **Рисунке 3.19**. В то же время, наблюдаемое уменьшение и увеличение удельного сопротивления происходит синхронно с аналогичными изменениями среднего периода (длины) микросегментов, как следует из **Рисунка 3.21**. Наличие прямой корреляции между удельным сопротивлением и периодом микросегментов в явном виде показано на **Рисунке 3.22**, хотя причинно-следственная связь между этими двумя характеристиками остается неясной.

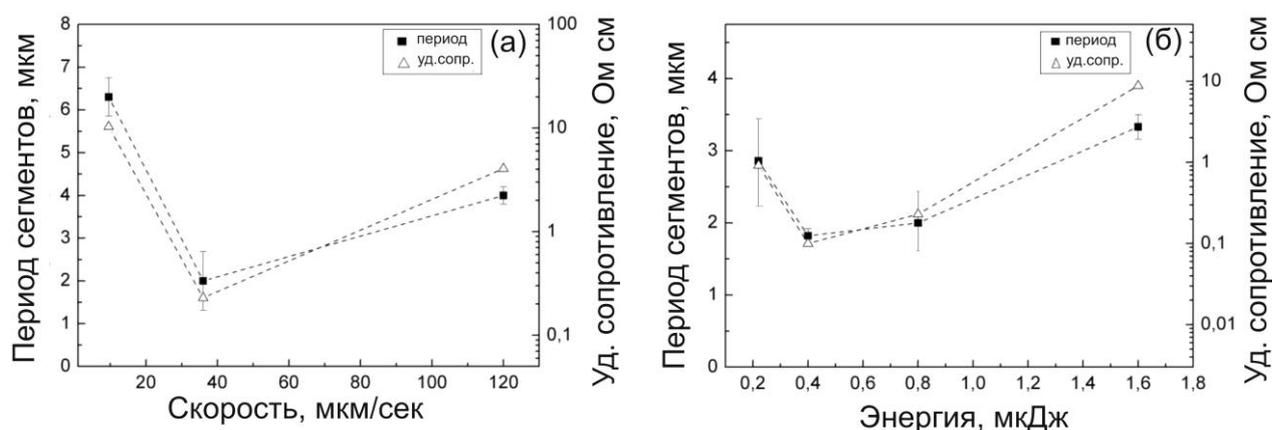


Рисунок 3.21. (а) Зависимость удельного сопротивления нитей от скорости фокуса в сравнении с периодом микросегментов, (б) зависимость удельного сопротивления нитей от энергии импульса в сравнении с периодом микросегментов.

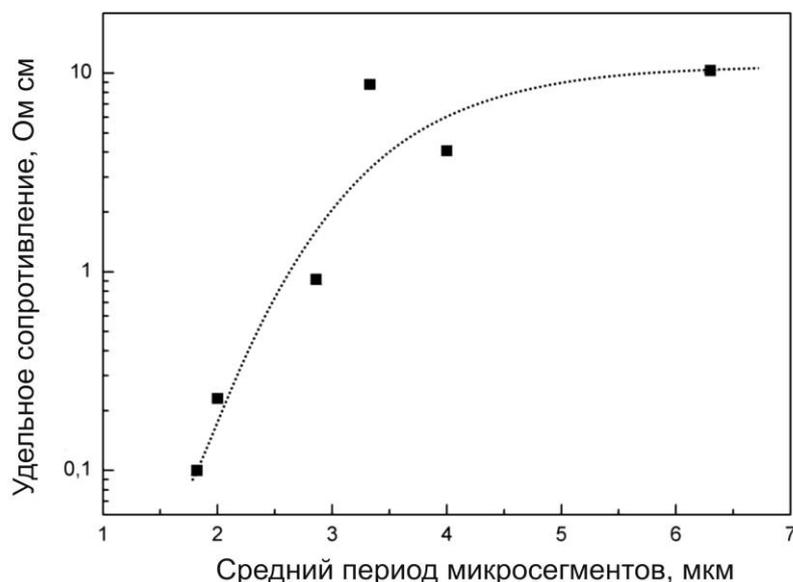


Рисунок 3.22. Зависимость среднего удельного сопротивления нитей, созданных при различных значениях скорости фокуса и энергии импульса ($\tau=5$ пс), от среднего периода (длины) микросегментов.

Во-вторых, было обнаружено неожиданно слабое влияние кристаллографической ориентации нити внутри алмазного кристалла на среднее удельное сопротивление нитей. **Таблица 3.2** содержит, в частности, данные об удельном сопротивлении нитей, созданных внутри CVD кристалла вдоль осей [100] и [110] при одинаковых условиях облучения. Внутренняя структура первой и второй нитей представлена на **Рисунке 3.17** и **Рисунке 3.18**, соответственно. Важным отличием второй нити является присутствие нескольких длинных графитовых нанопластин параллельных оси нити, которые предположительно должны обеспечивать намного более эффективный транспорт электрического заряда вдоль нити, чем наклоненные к оси нити короткие нанопластины с неочевидными взаимными пересечениями (из них состоит первая нить). Однако в действительности, разница в удельных сопротивлениях нитей не превышает ошибки измерения. Нити с другой ориентацией, созданные в HPNT кристаллах, имеют несколько меньшее удельное сопротивление, однако эта разница может быть обусловлена некоторыми отличиями свойств самих кристаллов, например, различным содержанием

точечных и протяженных дефектов, влияние которых на процесс графитизации неизвестно.

Таблица 3.2. Среднее удельное сопротивление нитей в зависимости от их ориентации ($\tau=5$ пс).

Ориентация	[100]	[110]	[311]	[111]
Метод роста кристалла	CVD	CVD	НРНТ	НРНТ
Удельное сопротивление [Ом см]	0.92±0.09	1.2±0,36	0.47±0.18	0.28±0.07
Скорость перетяжки, мкм/сек	15	15	15	15
Энергия импульса, мкДж	0.8	0.8	0.8	0.8

Следует отметить, что при обсуждении взаимосвязи внутренней структуры и электропроводности, неявно предполагалось, что каждая “графитовая нанопластина”, порожденная отдельной микротрещиной, является цельным объектом, среднее удельное сопротивление которого соответствует удельному сопротивлению нанокристаллического графита. Соответственно, “узким местом” процесса транспортировки электрического заряда вдоль нити является перенос заряда от пластины к пластине, эффективность которого критически зависит от взаимной конфигурации пластин и контактов между ними. Однако, существует вероятность, что такое представление о “графитовых нанопластинах” является неправомерным упрощением в случае ультракоротких лазерных импульсов.

Увеличенные СЭМ изображения квази-продольного сечения нитей, приведенные на **Рисунке 3.23**, наглядно демонстрируют значительные флуктуации толщины “нанопластин”. Более того, невозможно с уверенностью утверждать, что участки трещины в промежутках между четко различимыми графитовыми включениями также заполнены графитом. Если заметная доля площади “графитизированной трещины” не содержит в действительности графитовой прослойки, то каждую “нанопластину” следует рассматривать

скорее как конгломерат графитовых наноразмерных включений с высоким внутренним сопротивлением. В этом случае, плохой электрический контакт между “нанопластинами” и их взаимная конфигурация уже не оказывают определяющего влияния на интегральное электрическое сопротивление нити, что возможно и объясняет обнаруженное слабое влияние кристаллографической ориентации нити в кристалле на ее среднее удельное сопротивление.

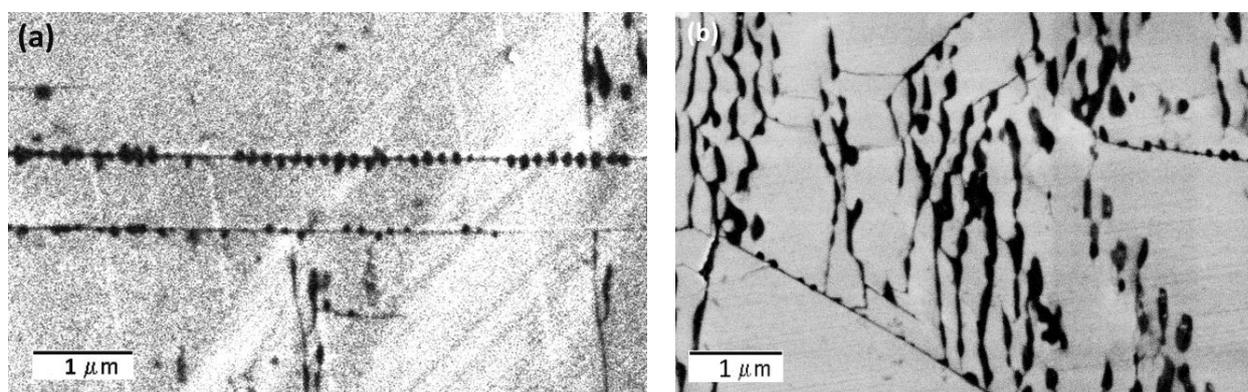


Рисунок 3.23. Увеличенные СЭМ изображения квази-продольного сечения нити: (а) фрагмент Рисунка 3.18а, (б) фрагмент Рисунка 3.17а.

3.5. Выводы к Главе 3

1) Процесс лазерно-индуцированной графитизации сопровождается возникновением в окружающей алмазной матрице как сжимающих механических напряжений, достигающих согласно данным КР спектроскопии уровня 10-11 ГПа, так и растягивающих напряжений, которые способны частично релаксировать путем образования микротрещин.

2) По данным спектроскопии КР, в основе процесса лазерно-индуцированной модификации алмаза лежит трансформация алмаза в нанокристаллический графит.

3) Лазерно-модифицированная зона внутри алмазного кристалла, идентифицируемая с помощью оптической микроскопии, содержит две углеродные фазы – графит и алмаз. Возникшие в результате фазового перехода графитовые включения внутри алмазной матрицы представляют собой нанопластины с характерной средней толщиной 100-250 нм, объединенные в единую проводящую сеть.

4) Абсолютное большинство графитовых нанопластин располагаются параллельно одной из имеющихся $\{111\}$ плоскостей. Взаимная конфигурация нанопластин зависит от кристаллографической ориентации нити в алмазе и длительности лазерного импульса. Нити, созданные ультракороткими лазерными импульсами, содержат большое количество нанопластин, имеющих редкие и неочевидные взаимосвязи и образующих устойчивые группы (микросегменты). Для нитей, созданных наносекундными импульсами, характерно намного меньшее количество нанопластин, образующих непрерывную проводящую ленту с редкими расщеплениями.

5) Среднее удельное сопротивление нитей сложным образом зависит от условий облучения (энергия импульса и скорость движения фокуса), а также длительности лазерного импульса, но практически не чувствительно к кристаллографической ориентации нити. Предсказание удельного сопротивления нити исходя из характеристик его внутренней структуры возможно в настоящее время только для наносекундных импульсов.

Глава 4. Механизм распространения лазерно-индуцированной волны графитизации в алмазе.

В двух предыдущих главах были подробно изложены результаты экспериментального исследования, посвященного кинетике роста непрерывной лазерно-модифицированной области внутри алмаза, а также ее внутренней структуре. Важнейшие собранные экспериментальные данные можно суммировать следующим образом:

- 1) Зависимость скорости волны графитизации от локальной плотности энергии близка к линейной функции, не чувствительна к изменению длительности лазерного импульса в диапазоне 150 фс-5 пс (для других длительностей – данные отсутствуют) и не зависит от кристаллографической ориентации лазерного пучка при низких плотностях энергии (при высоких плотностях энергии скорость вдоль направления [110] примерно в два раза выше, чем вдоль [100]).
- 2) Процесс графитизации локализован внутри микротрещин, возникающих преимущественно вдоль плоскостей {111}, причем толщина графитовых пластинок сильно флуктуирует от точки к точке.
- 3) Пространственная конфигурация образовавшихся графитовых нанопластин кардинально отличается для ультракоротких и наносекундных импульсов.

При формировании непрерывных микроструктур зона фазовой трансформации прилегает непосредственно к границе графитизированной области, способной эффективно поглощать лазерное излучение видимого и ИК спектрального диапазона. Это позволяет провести параллель с движением графитового “поршня” при лазерной абляции поверхности алмаза (см. **раздел 1.3.1**). Смещение нижней границы “поршня” вглубь алмаза обеспечивается термостимулированной графитизацией прилегающего слоя алмаза за счет потока тепла от наружной слоя графитового “поршня”, поглощающего

лазерное излучение. Вполне очевидно, что данный механизм графитизации должен работать и в том случае, когда излучение падает не на наружную поверхность графитового слоя, а проходит сквозь алмаз и поглощается непосредственно на границе графита с алмазом. Такое изменение условий облучения способно обеспечить непрерывный рост графитизованной области благодаря перемещению границы алмаз-графит навстречу лазерному пучку и отсутствию абляции наружной поверхности графитизованной области.

Возможность распространения непрерывной волны графитизации в алмазе при облучении лазерными импульсами различной длительности (по крайней мере, от сотен фемтосекунд до десятков наносекунд) и при сравнительно низкой интенсивности, не достигающей порога оптического пробоя материала ($I > 5 \cdot 10^9$ Вт/см² для 10 нс импульсов), является дополнительным аргументом в пользу термостимулированного механизма фазового перехода. Термостимулированный механизм графитизации объясняет и отсутствие влияния длительности лазерного импульса в диапазоне 150 фс - 5 пс на скорость фронта графитизации, поскольку указанные длительности импульса намного меньше характерного времени тепловой релаксации в алмазе (~1 нс) [142], так что изменение длительности импульса не оказывает заметного влияния на температурную динамику на фронте графитизации.

Согласно литературным данным [59-60], при изотропном нагреве алмазного кристалла скорость распространения термостимулированного процесса графитизации вдоль оси [110] намного выше, чем вдоль оси [100]. Разница между указанными скоростями оказалась настолько велика, что корректное измерение скорости графитизации вдоль “медленной” оси [100] было невозможно. В то же время, скорости лазерно-индуцированной графитизации вдоль указанных направлений практически совпадали при низких плотностях лазерной энергии, а при высоких – отличались не более, чем в два раза. Необходимо учитывать, однако, что упомянутые выше скорости графитизации при изотропном нагреве характеризуют перемещение границы фаз в объеме, тогда как лазерно-индуцированная графитизация локализуется

внутри микротрещин, генерируемых в алмазе вокруг ранее графитизованной области. Напомним, что при изучении термостимулированной графитизации в режиме изотропного нагрева было установлено [58, 66], что процесс фазовой трансформации алмаза всегда начинается с поверхности кристалла, а также внутри микропустот/дефектов, встречающихся в натуральных алмазах. Причем начальной стадией данного процесса является возникновение точечных “зародышей”, число и размер которых растет во времени вплоть до полного заполнения поверхности. Логично предположить, что внутренняя поверхность микротрещин также содержит многочисленные точечные “центры активации”, способные инициировать процесс фазового перехода алмаз→графит при достижении достаточно высокой локальной температуры. При этом каждый “центр активации” создает отдельную нано-размерную графитовую область, расширяющуюся независимо от других областей, как по поверхности трещины, так и вглубь алмаза, преимущественно вдоль направления [110], для которого характерна минимальная энергия активации фазового перехода.

Таким образом, растрескивание алмазной матрицы является важным составляющим элементом процесса лазерно-индуцированной графитизации, проиллюстрированного на **Рисунке 4.1** [A9] для случая распространения лазерного пучка вдоль алмазной оси [100]. Возникшие ранее графитовые включения в виде нанопластин, параллельных плоскостям {111}, во-первых, создают растягивающие механические напряжения в окружающей алмазной матрице, что приводит к ее растрескиванию, а во-вторых, поглощают лазерное излучение и генерируют тепло, которое рассеивается в окружающий алмаз. Если падающая плотность лазерной энергии достаточно велика, тонкий прилегающий алмазный слой, пронизанный микротрещинами, нагревается до температуры, которая обеспечивает заметную скорость графитизации на многочисленных “центрах активации”, покрывающих внутреннюю поверхность микротрещин. Скорость роста модифицированной области (за один импульс) определяется именно толщиной нагретого до высокой температуры алмазного слоя, которая не должна зависеть, в первом приближении, от конфигурации

графитовых нанопластин, а значит, и от ориентации лазерного пучка в кристалле. Единственными факторами, влияющими на скорость движения волны графитизации в рамках данной модели, являются теплофизические свойства алмаза и плотность энергии в падающем лазерном излучении. Для того, чтобы выяснить характер зависимости толщины высокотемпературного слоя алмаза от плотности энергии было проведено численное моделирование процесса рассеяния тепла.

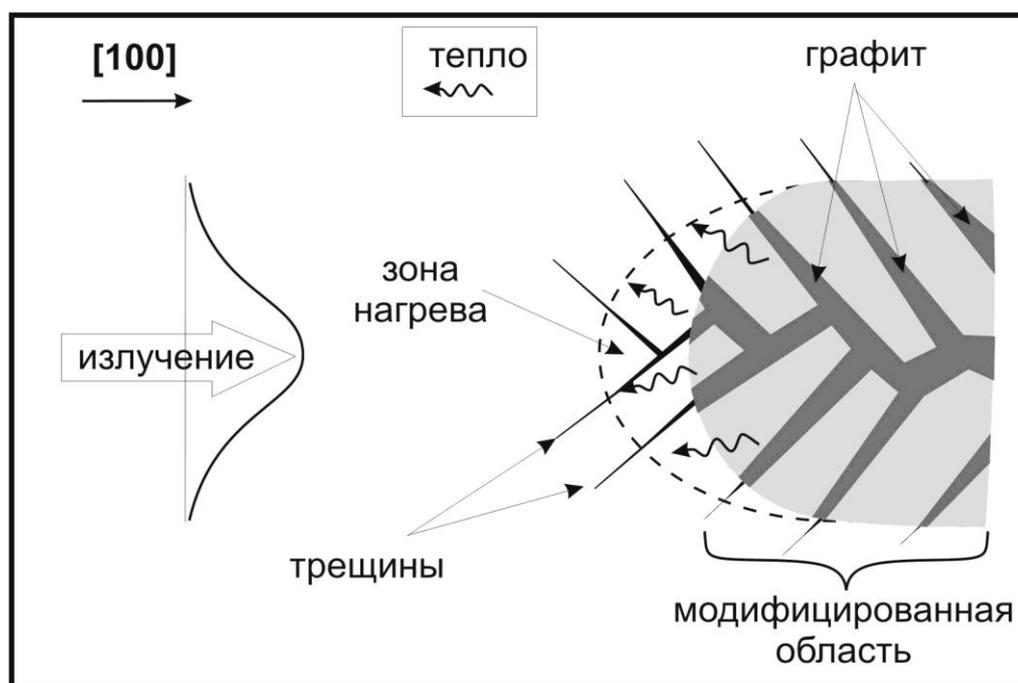


Рисунок 4.1. Схематическое изображение термостимулированной трещинно-зависимой волны графитизации при распространении лазерного пучка вдоль оси [100].

Пренебрегая сложной гетерофазной структурой модифицированной области, содержащей графитовые нанопластины различной ориентации, в численной модели рассматривался одномерный тепловой поток вблизи границы полубесконечной графитовой области, облучаемой одиночным лазерным импульсом через полубесконечную непоглощающую алмазную область. Длительность лазерного импульса в наших экспериментах (150 фс – 5 пс) сравнима с характерным временем электрон-фононной релаксации в графите (0.35-3.5 пс [190]) и намного меньше характерного времени тепловой

релаксации в алмазе (~ 1 нс) [142], поэтому предполагалось мгновенное поглощение лазерного импульса в графите в соответствии с законом Бера–Ламберта. В **Таблице 4.1** приведены теплофизические свойства нанокристаллического графита и алмаза, использованные при численном моделировании. Учитывалась температурная зависимость теплофизических свойств, но сдвиг межфазовой границы во время моделируемого процесса игнорировался.

Таблица 4.1. Параметры, использованные при численном моделировании рассеяния тепла [191-195].

Алмаз	
Плотность, г/см ³	3.5
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	$-640+4.53\times T-2.04\times T^2$, $T\leq 1100$ К 1874, $T>1100$ К
Удельная теплопроводность, Вт/(см·К)	$3.3\cdot 10^4/T^{1.26}$, $T\leq 2270$ К 1.95, $T>2270$ К
Графит	
Плотность, г/см ³	2.0
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	$-206.5+4.1\times T-2.96\cdot 10^{-3}\times T^2+9.65\cdot 10^{-7}\times T^3-1.15\cdot 10^{-10}\times T^4$, $T\leq 2970$ К 2194, $T>2970$ К
Удельная теплопроводность, Вт/(см·К)	$0.367-6.16\cdot 10^{-5}\times T+275.23/T$, $T\leq 3270$ К 0.25, $T>3270$ К
Коэффициент поглощения, см ⁻¹	2×10^5

При квазистационарном нагреве скорость волны графитации, распространяющейся от поверхности алмазного кристалла, определяется температурой T и внешним давлением P в соответствии с законом Аррениуса [60]:

$$V_{gr}(T, P) = A e^{-\frac{E_a + PV_a}{RT}} \quad (4.1)$$

где значение предэкспоненциального коэффициента A , энергии активации E_a и объема активации V_a варьируются в зависимости от кристаллографической ориентации поверхности. Наименьшая энергия активации ($E_a = 732 \pm 49$ кДж/моль) [60] была зафиксирована для граней $\{110\}$, что обуславливает максимальную скорость графитизации вдоль направления $[110]$. Для граней $\{111\}$ энергия активации возросла до уровня $E_a = 1060 \pm 75$ кДж/моль [60], что приводило к заметному снижению скорости графитизации при заданной температуре. Следует подчеркнуть, что приведенные выше параметры относятся к квазистационарному процессу графитизации идущему в течение минут при температурах, не превышающих 2000°C , когда смещение фазовой границы перпендикулярно исходной поверхности составляет от сотен микрон до миллиметра. Если формула (4.1) с указанными параметрами вообще применима к намного более быстрому и нестационарному процессу лазерно-индуцированной графитизации, то объемный рост наноразмерных графитовых включений представляется логичным характеризовать линейной скоростью по наиболее “быстрому” направлению (т.е. вдоль оси $[110]$), несмотря на то, что исходные “активные центры” располагаются на поверхности микротрещин, параллельных плоскости $\{111\}$.

Проведенное численное моделирование рассеяния “мгновенного” импульса тепла в алмазе показало, что характерная продолжительность данного процесса составляет ~ 1 нс. Рассчитанная по формуле (3.1) скорость графитизации вдоль оси $[110]$, выраженная в единицах $[\text{нм}/\text{нс}]$, показана на **Рисунке 4.2а** в виде двух кривых: пунктирной, предполагающей отсутствие внешнего давления, и сплошной для $P=10$ ГПа. Величина объема активации $V_a=10$ см³/моль и предэкспоненциальный коэффициент $A=8.3 \cdot 10^{18}$ нм/сек, необходимые для этих расчетов, взяты из [60]. Заметим, что последний параметр не представлен в [60] явным образом, но может быть рассчитан на основе имеющихся данных, используя подход, описанный в [62]. Как

указывалось ранее, расширение графита после фазового перехода вызывает сжатие прилегающего алмаза и использованное значение $P=10$ ГПа соответствует экспериментальным оценкам максимального напряжения сжатия, сделанным с помощью спектроскопии КР (см. **раздел 3.1**). Данная величина также коррелирует с максимальным давлением (10-12 ГПа), при котором графит остается стабильным относительно алмаза в термодинамическом равновесии при высокой температуре (4000-5000°C) [54]. Как следует из **Рисунка 4.2а**, скорость графитизации при $P=0$ достигает заметного уровня (>1 нм/нс) при температуре, превышающей 3500°C, причем повышение давления до $P=10$ ГПа требует еще более высоких температур (плюс $\sim 500^\circ\text{C}$).

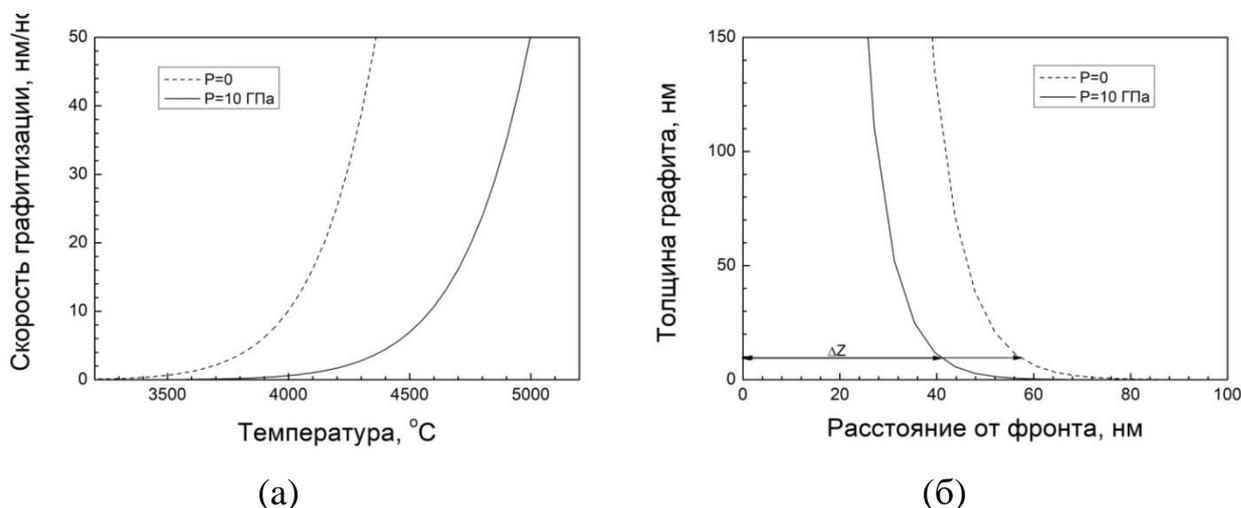


Рисунок 4.2. а) Температурная зависимость скорости графитизации вдоль оси [110] для различного внешнего давления, б) оценка толщины графитового слоя, возникшего в микротрещине, в зависимости от расстояния до поглощающей излучение графитовой поверхности ($F=1.2$ Дж/см²).

Динамика изменения температуры алмаза вблизи фазовой границы алмаз-графит была определена с помощью численного моделирования и скомбинирована с выражением (4.1) для вычисления скорости графитизации $V_{gr}(T,P)$. Далее была сделана оценка толщины сформированного графитового слоя на разных расстояниях от фазовой границы (поверхности графита, поглощающего лазерное излучение) (см. **Рисунок 4.2б**) путем вычисления

интеграла $\int_0^{\infty} V_{gr}(T, P) dt$. Из-за экспоненциальной зависимости скорости графитизации от температуры, существует довольно резкая граница области, за пределами которой графитизация практически невозможна. По той же причине, при удалении от указанной границы численное моделирование предсказывает быстрый и неограниченный рост толщины графитизованного слоя. Такое поведение следует признать нереалистичным, поскольку оно не учитывает одновременного нарастания напряжений сжатия и неизбежную остановку процесса фазового перехода после того, как давление достигнет уровня 10-12 ГПа и графит станет метастабильной фазой (а алмаз – стабильной) [54].

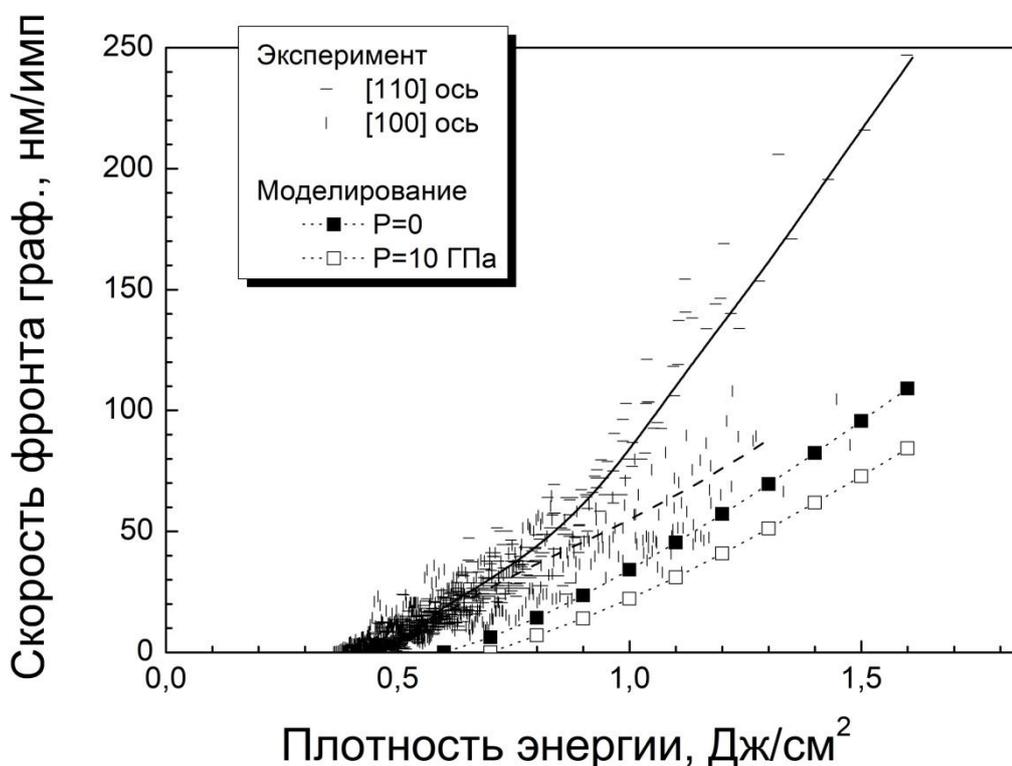


Рисунок 4.3. Результаты моделирования толщины алмазного слоя, в котором происходит графитизация микротрещин после единичного ультракороткого лазерного импульса, наложенные на экспериментальные данные по скоростям волны графитизации (см. Рисунок 2.11).

Для определенности, в качестве границы зоны, внутри которой происходит графитизация микротрещин, была выбрана точка, где толщина графитового слоя достигает 10 нм за импульс. Вычисленные таким образом значения толщины зоны графитизации (ΔZ на Рисунке 4.26) при различных

плотностях лазерной энергии суммированы и наложены на экспериментальные данные по скоростям волны графитизации на **Рисунке 4.3**. Модельные зависимости толщины зоны графитизации при различных внешних давления идут параллельно усредненным экспериментальным данным, но несколько сдвинуты от относительно них, что легко объяснить множеством допущений, принятых в описанной модели (один из них - критерий границы графитизованной зоны).

Необходимо особо отметить, что термостимулированная фазовая трансформация при облучении ультракороткими лазерными импульсами дает заметный результат лишь в том случае, когда малая длительность процесса тепловой релаксации в алмазе компенсируется высокой скоростью процесса, что требует гораздо больших температур (3500-4000°С согласно **Рисунку 4.2а**), чем в случае квазистационарного нагрева. Однако, нагрев алмаза до такого уровня вполне способен инициировать т.н. “быструю графитизацию” [69], которая предположительно включает в себя плавление алмаза и последующую рекристаллизацию углерода в виде графитовой фазы, являющейся более стабильной с точки зрения термодинамики. В рамках этого механизма, графитизация алмаза также происходит в некотором тонком слое на границе ранее графитизованной области, где пиковая температура превышает определенный порог. Вследствие этого, аналогичная процедура моделирования зависимости толщины графитизованного слоя от плотности энергии должна дать результат, близкий к тому, что представлен на **Рисунке 4.3**. Серьезным недостатком данной версии механизма графитизации является отсутствие данных о его “привязке” к микротрещинам, что оставляет без объяснения наблюдающуюся в эксперименте локализацию графита в виде нанопластин, параллельных плоскостям $\{111\}$.

Представленная модель термостимулированной трещинно-зависимой волны графитизации не дает объяснения лишь двум экспериментальным наблюдениям, приведенным в начале данного раздела. Во-первых, это касается более быстрого роста скорости графитизации при высоких плотностях энергии

в том случае, когда ось лазерного пучка параллельна оси [110] (см. **Рисунок 4.3**). Важным следствием такой ориентации пучка является то, что некоторые возникающие в вдоль плоскостей {111} микротрещины оказываются расположены на оси пучка (см. **Рисунок 3.18**).

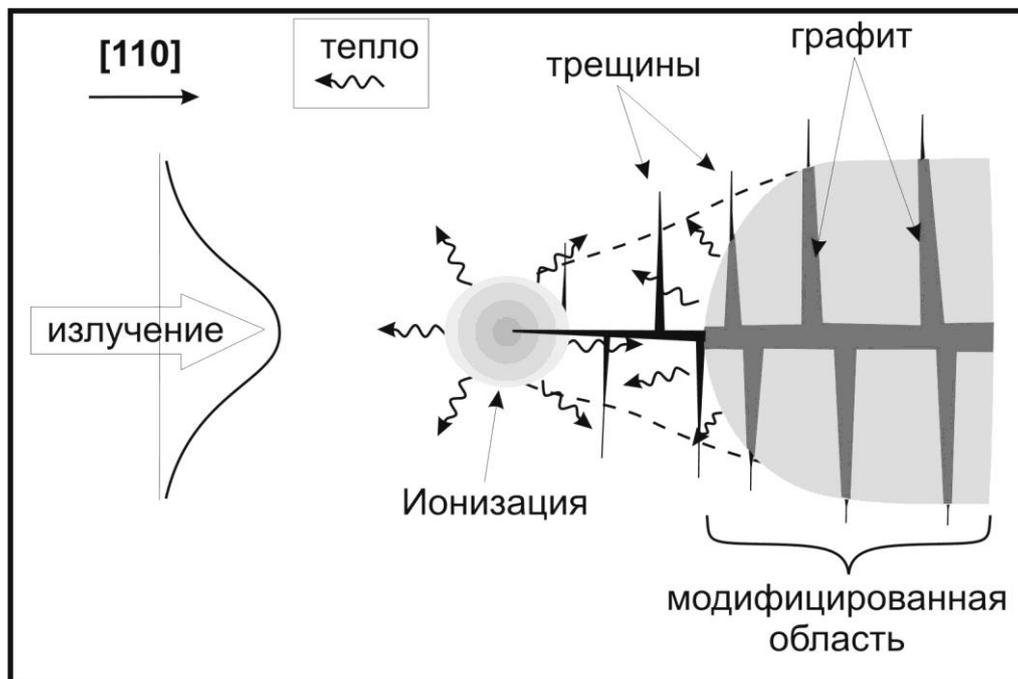


Рисунок 4.4. Схематическое изображение термостимулированной трещинно-зависимой волны графитизации при распространении лазерного пучка вдоль оси [110].

Поскольку плотность лазерной энергии на фронте волны графитизации не достигает порога оптического пробоя алмаза, лазерно-индуцированная ионизация алмаза в обычных обстоятельствах не обеспечивает сама по себе достаточно интенсивный разогрев алмаза, способный инициировать его графитизацию. Однако, наличие микротрещин, острые края которых располагаются на оси лазерного пучка, может приводить к значительной интенсификации процесса ионизации алмаза в результате усиления локального электрического поля (см. **Рисунок 4.4**). Согласно [196], максимально возможное увеличение локальной интенсивности света (I) на краю трещины по сравнению с интенсивностью падающего света (I_0) можно оценить в случае алмаза как $I/I_0 = \varepsilon^2 \approx 33$, где ε - диэлектрическая проницаемость. При этом необходимо учитывать, что электрическое поле быстро ослабевает при

удалении от края трещины, т.е. усиление поля происходит в очень небольшой зоне вблизи края трещины, что способствует интенсивной диффузии свободных электронов из этой зоны и снижает предельную концентрацию электронов, достигаемую в процессе ионизации. В результате, заметный нагрев алмаза из-за локальной интенсификации процесса ионизации наблюдается только в тех случаях, когда край трещины располагается на оси пучка, т.е. в области максимума плотности лазерной энергии, и когда эта плотность энергии приближается к порогу оптического пробоя. Этот дополнительный источник тепла располагается на некотором расстоянии перед фронтом графитизации, что приводит к увеличению толщины зоны интенсивного разогрева алмаза и графитизации по сравнению с ситуацией, когда источником тепла является только графит из-за того, что края микротрещин располагаются на периферии лазерного пучка (см. **Рисунок 4.1**).

Второй экспериментальный факт, требующий дополнительного объяснения, заключается в кардинальном отличии внутренней структуры нитей, созданных ультракороткими (150 фс – 5 пс) и наносекундными лазерными импульсами. С точки зрения представленной модели, эти отличия обусловлены разной конфигурацией микротрещин, возникающих в алмазной матрице под действием тех или иных импульсов. В **разделе 3.1** уже упоминалось, что появление и дальнейший рост микротрещин лишь отчасти контролируется статичными растягивающими напряжениями, вызванными расширением образовавшихся ранее графитовых включений. Значительный вклад в растрескивание алмаза могут вносить также кратковременные (динамические) напряжения, возникающие, во-первых, в результате обратимого теплового расширения существующих графитовых включений, нагреваемых лазерным импульсом, а во-вторых, являющиеся результатом быстрого увеличения объема материала, модифицированного текущим лазерным импульсом.

Для 10 нс импульсов продолжительность всех переходных процессов, включая нагрев материала и термостимулированный фазовый переход, близка к

длительности импульса. Высокая скорость продольных звуковых волн в алмазе (~ 18 км/с) обеспечивает эффективную релаксацию генерируемых переходных напряжений в этом случае, поскольку длина пробега продольных колебаний за время лазерного импульса (~ 180 мкм) значительно превышает размер нагреваемого/модифицируемого участка нити, определяемый ее диаметром (7-8 мкм). Следовательно, процесс растрескивания алмаза протекает в квазистационарных условиях, которые благоприятствуют росту уже существующей трещины (вместо образования новых). Удлинение трещины поддерживается расширением графитизированного материала внутри нее и волна графитации распространяется вдоль микротрещины до тех пор, пока она остается внутри лазерной каустики. Когда край микротрещины приближается к границе каустики настолько, что необходимый для продолжения графитизации высокоинтенсивный нагрев оказывается невозможным, рост трещины останавливается и дальнейшее лазерное облучение вызывает утолщение сформированной графитовой нанопластины с одновременным повышением растягивающих напряжений в окружающем алмазе. В конечном счете, это приводит к появлению одной или нескольких новых микротрещин параллельных плоскостям $\{111\}$, некоторые из которых могут распространяться внутри лазерного каустика. После этого рост существующих микротрещин вместо генерации новых снова становится предпочтительным. В рамках этого сценария расщепление микротрещин возможно, но маловероятно.

В случае ультракоротких импульсов, время, необходимое для нагрева графитовых включений, определяется процессом передачи энергии возбуждения электронов в кристаллическую решетку (0.35-3.5 пс [190]); длина пробега продольных колебаний в алмазе за указанный период времени не превышает 0.06 мкм. Время нагрева алмазного слоя, графитизируемого данным лазерным импульсом, составляет примерно 1 нс (соответствующая длина пробега звука ~ 18 мкм, что в несколько раз больше типичного диаметра графитизированной нити), в то время как собственно фазовый переход, индуцируемый ультракороткими лазерными импульсами в алмазе, занимает

менее 30 пс [197]. Таким образом, нагрев графитовых включений ультракоротким импульсом и последующая графитизация новых областей алмаза, вызывает быстрое расширение микроскопических областей и порождает высокоамплитудные волны сжатия-разрежения, распространяющиеся в окружающий алмаз от множества локальных источников, распределенных по фронту графитизации. Интерференция волн от разных источников должна приводить к появлению кратковременных локальных пиков растягивающих напряжений, предположительно способных вызвать растрескивание алмаза. Данное рассуждение позволяет объяснить, почему ультракороткие импульсы провоцируют вблизи фронта графитизации генерацию множества микротрещин, которые могут даже не иметь непосредственного контакта друг с другом. Последнее не является препятствием для распространения волны графитизации, если минимальное расстояние между возникшей трещиной и существующими графитовыми включениями, являющимися источниками тепла, не превышает толщины слоя, который при заданных условиях прогревается выше порога графитизации.

Таким образом, большинство известных особенностей кинетики процесса лазерно-индуцированной графитизации и внутренней структуры модифицированных областей алмаза находят естественное объяснение в рамках модели термостимулированной трещино-зависимой волны графитизации. Суть модели заключается в том, что процесс фазового перехода алмаз→графит происходит внутри тонкого слоя, прилегающего к ранее созданным графитовым включениям, благодаря рассеянию тепла от этих включений, эффективно поглощающих лазерное излучение. Фазовый переход происходит при сверхвысоких температурах ($>3500-4500^{\circ}\text{C}$) и локализуется внутри микротрещин, содержащих многочисленные “активные центры” графитизации.

Глава 5. Практическое применение лазерно-индуцированных микроструктур внутри алмаза

В данной главе приведены примеры практических применений графитизованных микроструктур внутри алмаза, реализованных экспериментально в рамках диссертационной работы. В разделе 5.1 представлены прототипы алмазных детекторов ионизирующего излучения и элементарных частиц, имеющих трехмерную архитектуру электродов, а также приводятся данные о результатах их испытаниях. В разделе 5.2 описана возможность применения лазерно-индуцированных заглубленных электродов для создания высокоэффективных фотопроводящих алмазных антенн импульсного терагерцового излучения. Раздел 5.3 демонстрирует возможность использования лазерного микроструктурирования алмаза для создания фотонных структур. В разделе 5.4 рассмотрены особенности создания пустотелых микроструктур внутри алмаза. Раздел 5.5 суммирует основные результаты диссертации, изложенные в Главе 5.

5.1. Алмазные детекторы ионизирующего излучения и элементарных частиц с трехмерной архитектурой электродов

Благодаря очень плотной упаковке атомов в кристаллической решетке ($1.76 \cdot 10^{23}$ ат/см³) алмаз обладает рекордно высокой радиационной стойкостью [198], что делает его чрезвычайно перспективным материалом для изготовления устройств, предназначенных для обнаружения УФ и рентгеновского излучения [199] и высокоэнергетических частиц [200]. Кроме того, широкая запрещенная зона алмаза (5.47 эВ при 300 К) определяет его высокую прозрачность в видимом и ИК диапазоне, а также низкую “темновую”

электропроводность ($<10^{-15}$ См/см). В образцах синтетических алмазов, осажденных с помощью CVD технологии (с использованием СВЧ плазмы) была получена [201] высокая подвижность (до $2400 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и скорость насыщения ($2 \cdot 10^7 \text{ см/с}$) свободных носителей заряда, причем время их жизни составляет 0.32 мкс для электронов и 0.98 мкс для дырок. Сверхвысокая теплопроводность монокристаллического алмаза ($22 \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$) вместе с его уникальными механическими и электронными характеристиками обеспечивают эффективную диссипацию поглощенной энергии, стабильность температуры, высокую эффективность сбора заряда и низкий уровень шума. Все эти характеристики являются основополагающими для детекторов излучения, в особенности при мониторинге интенсивных импульсных источников, включая эксимерные УФ лазеры, пучки синхротронного излучения, рентгеновские дифракционные и спектроскопические установки. Для обнаружения и отслеживания ядерных частиц также требуются чувствительные и быстрые детекторы с малым электронным шумом, обусловленным низкой диэлектрической проницаемостью (5.5).

К недостаткам алмазных детекторов можно отнести их сравнительно небольшие размеры, высокую стоимость и относительно короткую длину сбора заряда: от $\sim 480 \text{ мкм}$ в монокристаллических образцах до $\sim 350 \text{ мкм}$ в лучших поликристаллических алмазных пластинах. При использовании стандартной “конденсаторной” схемы детектора, когда ионизируемый материал размещается между двумя плоскими электродами, эффективный сбор генерируемых свободных носителей возможен только в том случае, когда длина сбора заряда превышает расстояние между электродами. В противном случае регистрируются только те носители, которые возникают вблизи электрода (т.е. на расстоянии от него меньшем длины сбора заряда), что означает снижение чувствительности детектора по сравнению с возможным максимумом.

Проблема малой длины сбора заряда актуальна и для других материалов, используемых для детектирования ионизирующего излучения и частиц,

включая кремний. Это объясняется тем, что облучение детектора в процессе его функционирования приводит к возникновению многочисленных дефектов кристаллической решетки, формирующих разнообразные “электронные ловушки”, что вызывает в конечном счете прогрессирующее уменьшение длины сбора заряда. В 1997 году была предложена концепция детекторов с 3D архитектурой электродов [202], в которых деградация чувствительности должна проходить значительно медленнее. Идея заключается в создании электродов, глубоко проникающих в ионизируемый объем и располагающихся на небольшом расстоянии друг от друга. Эффективность сбора заряда таких детекторов остается неизменной до тех пор, пока длина сбора заряда остается больше расстояния между заглубленными электродами. При этом толщина детектора никак не влияет на длину сбора заряда и может быть выбрана сколь угодно большой, например, чтобы увеличить длину пути высокоэнергетических частиц и пропорционально повысить количество генерируемых свободных носителей. Вполне очевидно, что технология лазерного микроstructuring алмаза открывает широкие возможности для создания алмазных детекторов с 3D архитектурой электродов.

Первые сообщения об алмазных детекторах с заглубленными лазерно-индуцированными электродами появились в 2013 году [44-45, 164]. Практически одновременно был начат и цикл исследований по алмазным 3D детекторам, результаты которых [A7, A10-A11, A16-A17, A20] включены в данную диссертацию. Роль автора в данных исследованиях заключалась в создании трехмерных графитизированных электродов различной конфигурации внутри алмазных CVD монокристаллов, в то время тестирование детекторов проводилось в лаборатории Г.Конте из Римского университета (Италия). С учетом этого, данный раздел содержит лишь краткое описание наиболее важных результатов испытаний алмазных 3D детекторов, которые позволяют оценить перспективность данного практического применения технологии лазерного микроstructuring алмаза.

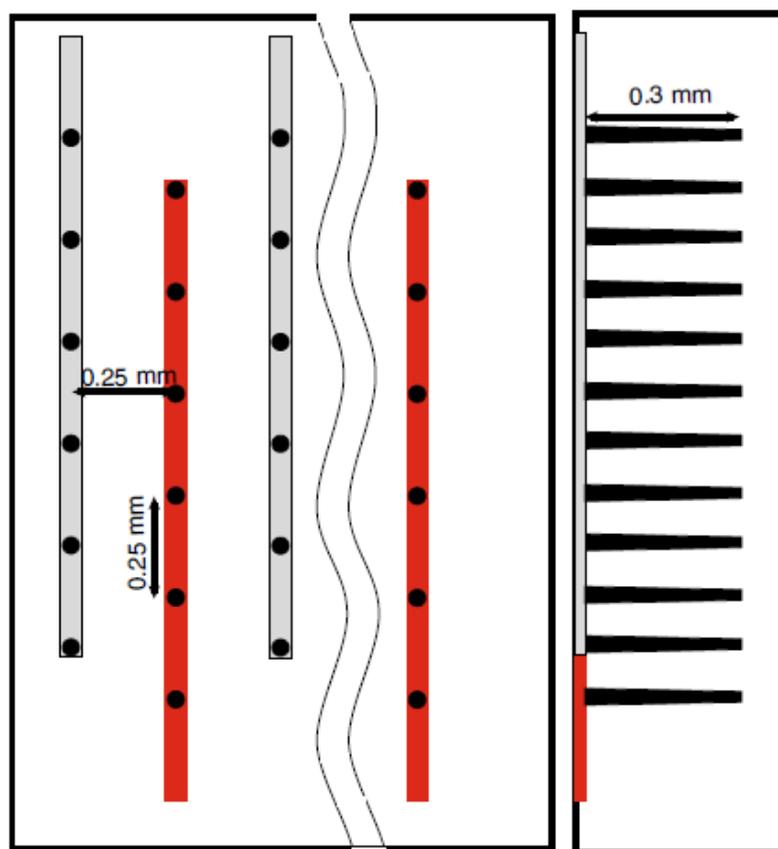


Рисунок 5.1. Типичная схема расположения заглубленных электродов в исследованных прототипах алмазных 3D детекторах (на красные и серые электроды подавались различные потенциалы).

Типичная конфигурация алмазных 3D детекторов с лазерно-индуцированными электродами, которые создавались и тестировались как в наших экспериментах, так и другими исследовательскими группами, представлена на **Рисунке 5.1**. Заглубленные электроды представляют собой нитеобразные графитизированные микроструктуры, которые расположены перпендикулярно фронтальной (наибольшей по размеру) грани алмазной пластины и выходят на поверхность кристалла. Заглубленные электроды образуют периодические структуры и, как правило, сгруппированы в виде параллельных рядов (“ребенок”), причем все электроды, относящиеся к одной группе, соединены между собой графитизированными поверхностными проводящими дорожками. Электроды в соседних рядах сдвинуты вдоль ряда на половину расстояния между соседними электродами. Расстояние между электродами внутри ряда, как и между соседними рядами, составляло в наших

экспериментах обычно 250 мкм. Заглубленные электроды создавались в большинстве случаев с помощью 5 пс лазерных импульсов, используя такие условия облучения (энергию импульса и скорость движения фокуса), которые обеспечивали минимальное удельное сопротивление графитизированных нитей (см. **Рисунок 3.21-3.22**). Поверхностные проводящие дорожки формировались путем сканирования 50×50 мкм² пятна эксимерного KrF лазера (20 Дж/см², 10 имп/точку).

В процессе функционирования детектора на нечетные и четные ряды (красные и серые полосы на **Рисунке 5.1**) подавался различный потенциал, что создавало внутри алмазного объема пространственно-периодическое электрическое поле. Каждая высокоэнергетическая частица (β -частица или протон), проходящая сквозь алмазный детектор, порождала некоторое число свободных носителей, движение которых в электрическом поле формировало электрический импульс во внешней цепи. Данный импульс усиливался, интегрировался и оцифровывался, что позволяло измерить общий заряд, индуцированный высокоэнергетической частицей. Для тестирования детекторов использовался ⁹⁰Sr β -источник, генерировавший электроны с максимальной энергией 2.28 МэВ, а также 6 МВ генератор Ван де Граафа, формировавший микропучки протонов с энергией 4.5 МэВ. В последнем случае, микропучок перемещался по поверхности детектора в режиме двумерного сканирования, что позволяло создавать пространственные “карты” локальной чувствительности детектора к высокоэнергетическим протонам.

В экспериментах тестировался также т.н. многоканальный алмазный детектор, расположение и коммутация заглубленных электродов в котором проиллюстрирована на **Рисунке 5.2**. Особенностью данного детектора является соединение всех нечетных рядов электродов в единую электрическую сеть с помощью поверхностных проводящих дорожек. Каждый четный ряд представляет собой отдельный канал, на который подается потенциал другой полярности и измеряются электрические импульсы в соответствующей внешней цепи. Такая конфигурация электродов должна была позволить

проводить пространственно-селективное детектирование β -частиц. Реализованный на практике многоканальный детектор размером 4×4 мм² (см. **Рисунок 5.3**) содержал 8 каналов.

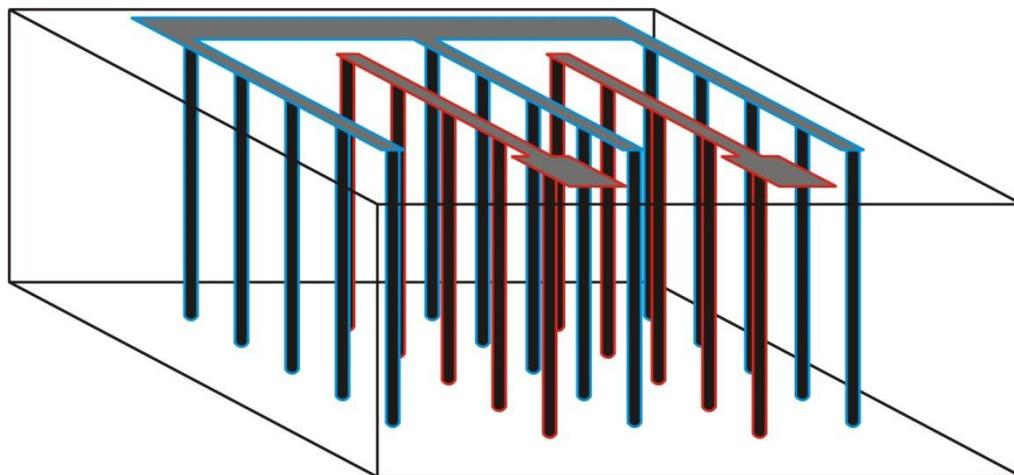


Рисунок 5.2. Схема расположения заглубленных электродов в многоканальном алмазном 3D детекторе.

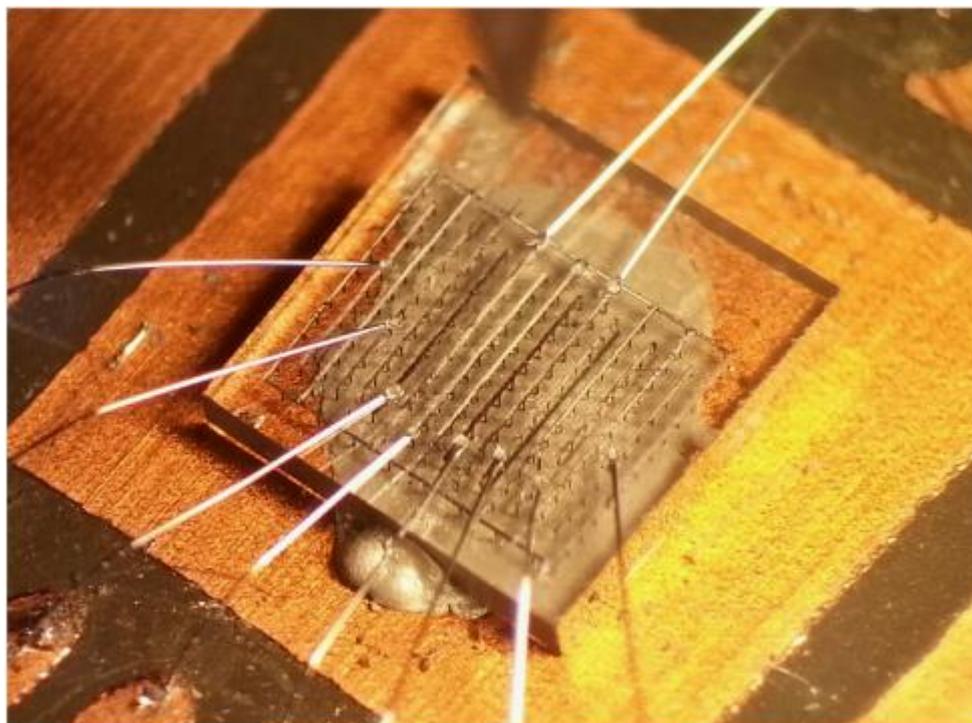


Рисунок 5.3. Оптическое изображение 8-канального алмазного 3D детектора, размещенного на монтажной плате и подключенного к измерительной аппаратуре.

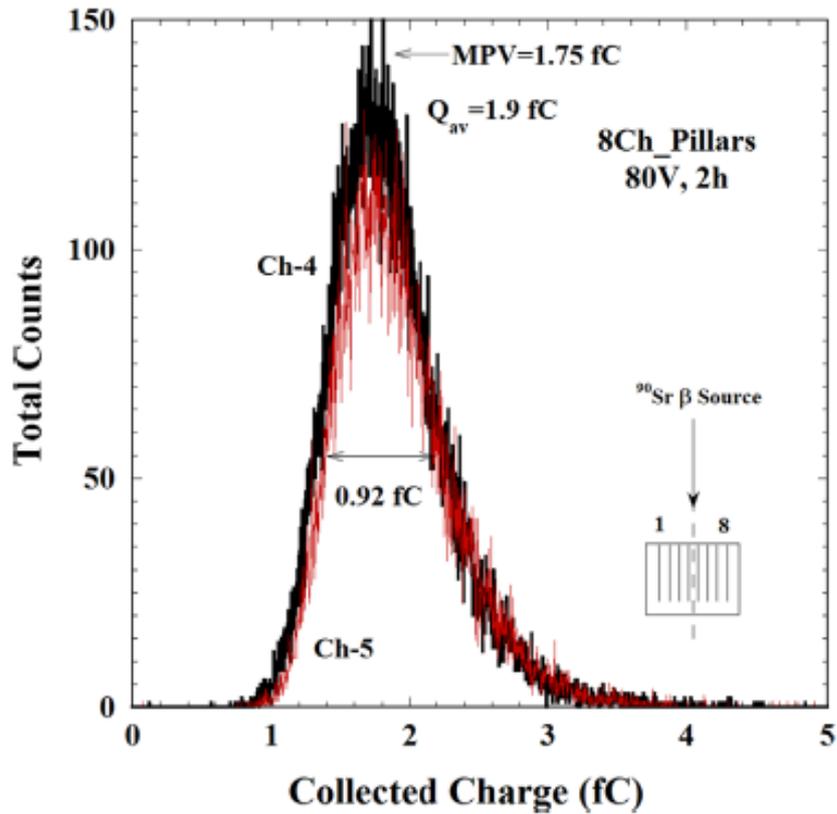


Рисунок 5.4. Типичная зависимость количества зафиксированных электрических импульсов от общего электрического заряда, соответствующего данным импульсам. Ось β -источника параллельна заглубленным электродам и проходит через центр детектора.

Типичный результат тестирования многоканального алмазного 3D детектора с помощью ^{90}Sr β -источника представлен на **Рисунке 5.4**, который демонстрирует количество зафиксированных электрических импульсов в зависимости от заряда, соответствующего данным импульсам. Источник частиц располагался на расстоянии 2 см от поверхности детектора; ось потока частиц располагалась параллельно заглубленным электродам и проходила через центр детектора, т.е. посередине между 4-м и 5-м каналами. Распределения, полученные для указанных каналов (данные показаны черным и красным цветом) практически совпадают. Сбор сигналов продолжался в течение двух часов. Полученное распределение имеет асимметричную форму с экспоненциальным хвостом затухания. Левая (нижняя) граница спектра определяется минимальной энергией β -частиц и/или электронным порогом чувствительности аппаратуры, тогда как правая часть распределения

формируется высокоэнергетическими электронами, слабо взаимодействующими с материалом. Обе кривые характеризуются одинаковыми наиболее вероятными значениями собранного заряда (максимум распределения на 1.75 ± 0.02 фК) и полушириной по полувысоте распределения 0.92 ± 0.02 фК.

Еще одним важным параметром, используемым для оценки эффективности сбора генерируемых свободных носителей заряда, является среднее значение собранного заряда ($Q_{av} = 1.9 \pm 0.02$ фК для **Рисунка 5.4**). Данное экспериментальное значение, соответствующее примерно 11900 свободных электронов, сравнивают с тем числом электронов (13500 электронов), которые должны быть предположительно сгенерированы высокоэнергетической β -частицей при ее пролете сквозь соответствующий алмазный слой (375 мкм), исходя из теоретического среднего значения 36 электрон-дырочных пар, приходящихся на 1 мкм длины траектории частицы [203]. Такое сравнение дает достаточно грубую оценку эффективности сбора заряда на уровне 88%. В тех же экспериментах оценивалась и чувствительность алмазного 3D детектора к β -частицам, падающим на детектор перпендикулярно заглубленным электродам. В такой конфигурации эффективность сбора заряда была оценена на уровне 99% (измеренная $Q_{av} = 1.6 \pm 0.02$ фК при ожидаемой $Q_{av} = 1.61$ фК с учетом изменившейся длины траектории частиц в алмазе и наличия периферической “мертвой зоны” в детекторе, где отсутствует электрическое поле). Причины такого разброса оценок неясны.

На **Рисунке 5.5** представлены данные по интегральному числу электрических импульсов, зафиксированных для различных каналов в многоканальном детекторе, в зависимости от направления падения β -частиц на детектор. Симметричная зеленая кривая была получена в случае, когда ось источника, расположенного на расстоянии 1 см от детектора, проходила через центр детектора параллельно заглубленным электродам. Поворот оси источника с одновременным его смещением (см. схему на **Рисунке 5.5**) сопровождался характерной трансформацией распределения (красная кривая),

что демонстрирует возможность использования многоканального детектора для определения пространственной локализации источника ионизирующих частиц.

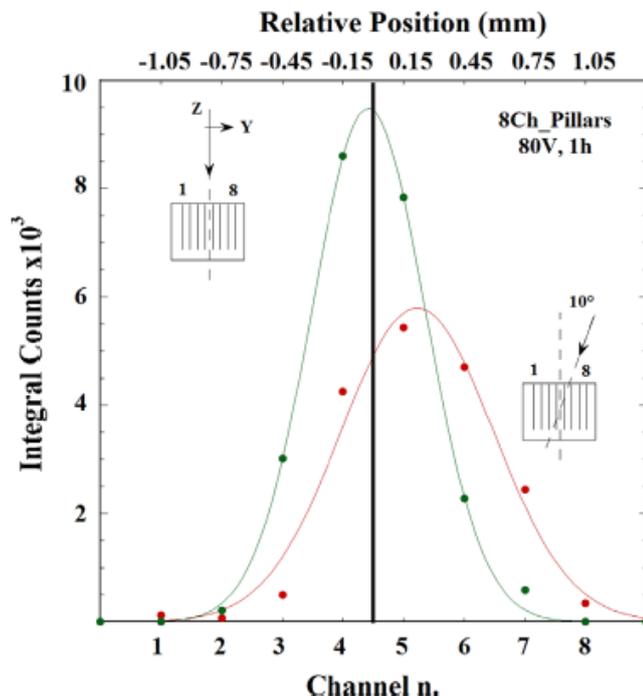


Рисунок 5.5. Интегральное число электрических импульсов для различных каналов в многоканальном детекторе, при различных углах наклона траектории β-частиц (источник расположен на расстоянии 1 см от детектора).

При тестировании одного из прототипов алмазных 3D детекторов с помощью протонных микропучков, была исследована пространственная модуляция эффективности сбора заряда при различном потенциале на электродах (см. **Рисунок 5.6**). Оптическое изображение соответствующего фрагмента детектора показано на **Рисунке 5.7**. Данный фрагмент включал в себя заглубленный электрод, располагавшийся в правой верхней четверти изображения, и небольшую часть второго электрода на левой границе изображения. Оба заглубленных электрода контактировали с одной и той же горизонтальной поверхностной проводящей дорожкой (показана белым пунктиром на **Рисунке 5.7**). Измеренная локальная эффективность сбора заряда маркировалась цветом согласно шкале, изображенной в правой части **Рисунка 5.6**. Как видно, данный параметр на большей части исследованного фрагмента варьируется в диапазоне 90-100% при величине потенциале ± 300 В

(эффективность сбора заряда падала ниже 70% для этих же областей при потенциале ± 50 В). Эффективность сбора заряда высока и практически не зависит от полярности потенциала на “видимом” заглубленном электроде вдали от этого электрода (например, область “А” на **Рисунке 5.6**). Напротив, данный параметр резко снижается и демонстрирует высокую чувствительность к полярности потенциала на электроде в непосредственной близости к электроду (область “В” на **Рисунке 5.6**).

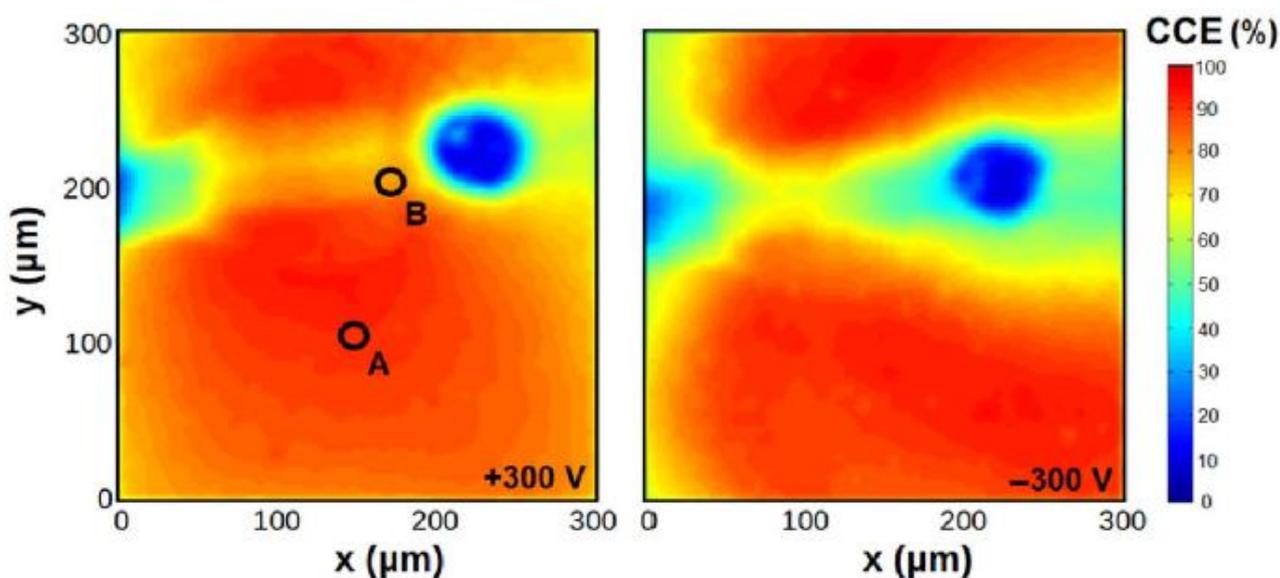


Рисунок 5.6. Пространственное распределение эффективности сбора заряда ($CCE:0-100\%$), измеренное для фрагмента алмазного 3D детектора при его облучении микропучками протонов (слева – потенциал показанного заглубленного электрода равен +300 В, справа - -300В).

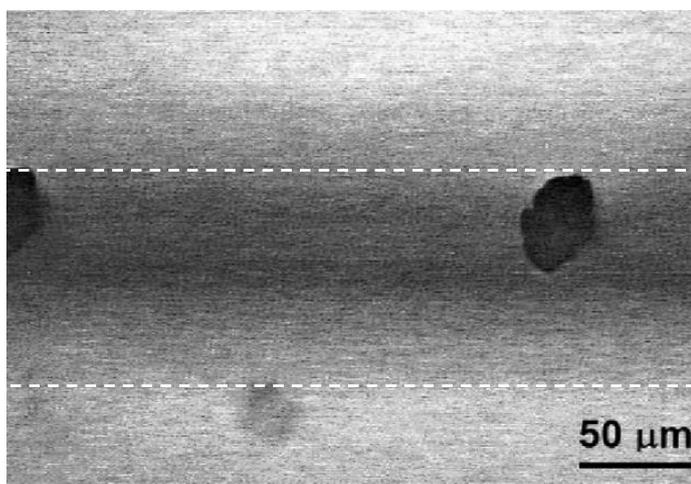


Рисунок 5.7. Оптическое фото фрагмента алмазного 3D детектора, “карта” чувствительности которого показана на Рисунке 4.6.

Наиболее вероятным объяснением последнего наблюдения является наличие многочисленных структурных дефектов вблизи созданных графитизированных электродов, которые могут играть роль ловушек для того или иного типа свободных носителей. О том, что процесс лазерно-индуцированной графитизации сопровождается возникновением в прилегающей алмазной матрице структурных дефектов, обнаруживаемых с помощью фотoluminesцентной спектроскопии, сообщалось, в частности, в [173, A17] (дефекты типа 3Н, межузельный углеродный атом) и [204] (NV^0 и NV^- центры). Дальнейший прогресс в разработке алмазных 3D детекторов во многом зависит от результатов будущих исследований по проблеме генерации электрически активных дефектов при лазерно-индуцированной графитизации, а также уточнения влияния этих дефектов на эффективность сбора заряда. Еще одним фактором, негативно влияющим на чувствительность алмазных 3D детекторов, предположительно является высокое сопротивление заглубленных электродов, создаваемых с помощью ультракоротких лазерных импульсов. Об этом свидетельствует заметное снижение эффективности сбора заряда, обнаруженное в детекторах с увеличенной длиной электродов [A17], а также значительная разница в величине эффективности сбора заряда при облучении стандартного детектора высокоэнергетичными протонами с различных сторон: эффективность сбора намного выше при облучении стороны, покрытой поверхностными проводящими дорожками, чем противоположной стороны [A16].

5.2. Фотопроводящие алмазные антенны импульсного терагерцового излучения

Продемонстрированные впервые в 1984 году [205] фотопроводящие антенны (ФПА) позволяют получать высокоинтенсивные короткие (несколько

пикосекунд) импульсы терагерцового излучения, используя ультракороткие лазерные импульсы УФ и видимого диапазона. Принцип действия ФПА (см. **Рисунок 5.8**) заключается в том, что пластина полупроводника, на поверхность которой нанесены электроды и подана значительная разность потенциалов, облучается коротким лазерным импульсом, эффективно поглощаемым данным полупроводником, что вызывает фотовозбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости. Наведенная кратковременная проводимость материала приводит к формированию в нем короткого токового импульса и излучению пакета электромагнитных волн, соответствующих терагерцовому диапазону спектра. Интенсивность генерируемого ТГц импульса растет с увеличением лазерной интенсивности, пока не достигает т.н. “уровня насыщения”. Дальнейший рост интенсивности ТГц импульса возможен лишь путем усиления электрического поля внутри полупроводника, причем интенсивность растет пропорционально квадрату напряженности поля. Альтернативой повышению разности потенциалов на электродах для усиления электрического поля между ними является создание “мультимодульной антенны”, содержащей большое количество близко расположенных пар электродов с относительно небольшой разницей потенциалов. Рост напряженности электрического поля ограничен достижением порога электрического пробоя, который может быть в некоторой степени повышен путем напыления на электроды тонкой защитной диэлектрической пленки.

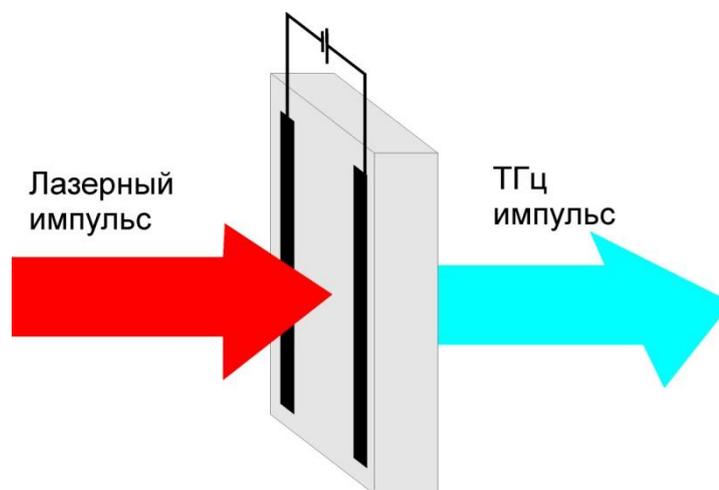


Рисунок 5.8. Иллюстрация принципа работы фотопроводящей антенны.

Главным преимуществом алмаза перед другими полупроводниками, которые рассматривались и тестировались в качестве материала для ФПА, является его рекордная диэлектрическая прочность (2000 кВ/см), которая намного превышает аналогичный параметр его ближайших конкурентов - GaN (300 кВ/см) и SiC (1000 кВ/см) [206]. Немаловажную роль при создании ФПА, способной на долговременную стабильную работу при высокой мощности, играют также сверхвысокая теплопроводность алмаза (25 Вт/см К) и его высокое темновое сопротивление (10^{18} Ом см). При этом большая ширина запрещенной зоны алмаза (5.47 эВ), определяющая его высокие диэлектрические свойства, одновременно существенно затрудняет подбор подходящей лазерной системы, которая должна быть способна генерировать ультракороткие УФ импульсы с достаточно высокой энергией, чтобы обеспечить эффективное фотовозбуждение носителей заряда по всей площади ТГц антенны (от единиц до десятков квадратных сантиметров). Так, для фотовозбуждения носителей в алмазной многомодульной антенне, представленной в [207], использовались 500 фс импульсы специального KrF лазера. При этом максимальная напряженность электрического поля в указанной антенне не превышала 100 кВ/см, т.е. была значительно меньше диэлектрической прочности алмаза. Главным фактором, ограничивающим максимальную напряженность электрического поля в антенне, являлось недопущение атмосферного электрического пробоя между электродами, которые располагались на поверхности алмазной пластины.

Недавно было показано [208], что эффективное фотовозбуждение в алмазе, содержащем достаточно большое количество азотной примеси, может быть инициировано квантами света с энергией намного меньшей ширины запрещенной зоны. Согласно [208], для НРНТ кристалла алмаза с содержанием замещающих атомов азота 33 млн^{-1} коэффициент поглощения на длине волны 400 нм составляет около 30 см^{-1} , т.е. алмазная пластинка толщиной 1 мм поглощает 95% падающего излучения. Также была экспериментально доказана

не только возможность генерации ТГц импульсов с помощью алмазной ФПА, но и определена плотность энергии насыщения (60 мкДж/см^2), легко достижимая с помощью существующих лазерных источников ультракоротких импульсов. Важно подчеркнуть, что в данном случае в поглощении лазерного излучения, как и в генерации ТГц импульса участвует весь объем кристалла (а не тонкий приповерхностный слой, как в работе [207]), что делает особенно привлекательным использование заглубленных графитизированных электродов для создания электрического поля. Располагая заглубленные электроды с разными потенциалами близко друг к другу и выводя их на различные грани алмазной пластины, можно рассчитывать на значительное увеличение предельной напряженности электрического поля внутри ФПА без возникновения атмосферного пробоя между электродами.

В эксперименте был реализован прототип алмазной ФПА с заглубленными графитовыми электродами, схема расположения которых показана на **Рисунке 5.9а**. Электрическое поле в объеме алмазного кристалла создавалось между двумя периодическими решетками, составленными из прямых параллельных графитизированных нитей, при приложении к ним высоковольтной разности потенциалов (максимум - 20 кВ). Один конец нитей выходил на поверхность кристалла, а второй не доходил на 60 мкм до противоположной грани. Выходящие на поверхность концы нитей соединялись между собой поверхностными графитизированными дорожками. Технология создания, как заглубленных электродов, так и поверхностных дорожек, была идентична той, что использовалась при производстве прототипов алмазных детекторов ионизирующих частиц (см. **Раздел 5.1**). Реализованный прототип алмазной ФПА (см. **Рисунок 5.9б**) на базе НРНТ алмаза ($3.5 \times 3.5 \times 0.4 \text{ мм}^3$) содержал две пары решеток (межэлектродное расстояние внутри решетки – 200 мкм, межрешеточное расстояние – 2.4 мм). Одна пара решеток была сформирована с помощью 330 фс лазерных импульсов; электрическое сопротивление одного заглубленного электрода составляло в среднем 980 кОм. Вторая пара решеток была сформирована с помощью 10 нс импульсов;

электрическое сопротивление одного заглубленного электрода составляло всего около 3.6 кОм. Генерация ТГц импульсов инициировалась второй гармоникой (400 нм) 150 фс импульсов Тi:сапфирового лазера (Coherent Elite Pro) с частотой повторения 1 кГц. Центральная часть лазерного пучка проходила сквозь квадратную диафрагму $3 \times 3 \text{ мм}^2$ и попадала на ФПА; энергия проходящих импульсов варьировалась в диапазоне 5-100 мкДж.

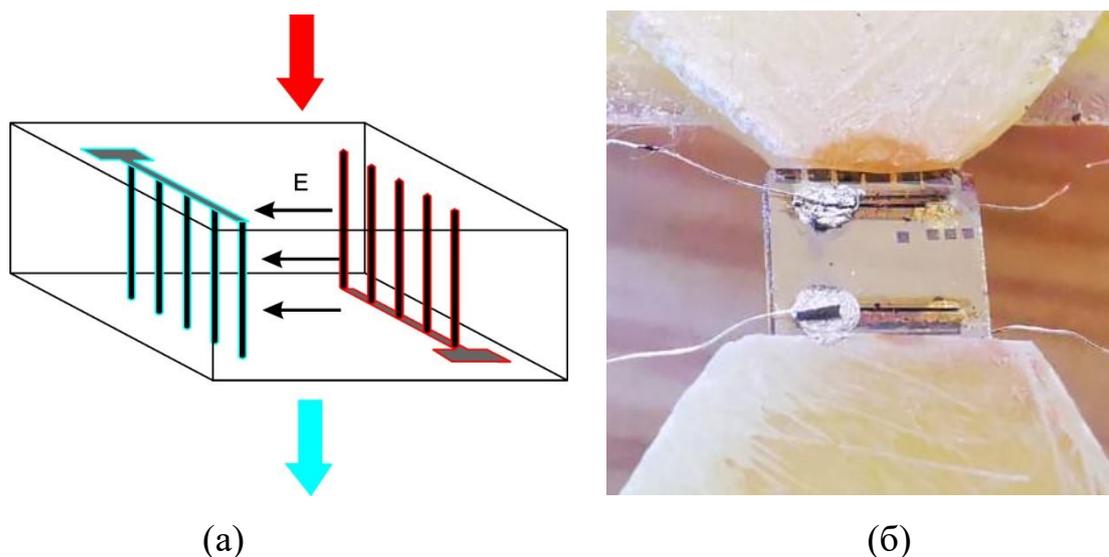


Рисунок 5.9. а) Схема расположения заглубленных электродов в алмазной ФПА (единичный модуль), б) фото прототипа алмазной ФПА, подготовленной к тестированию.

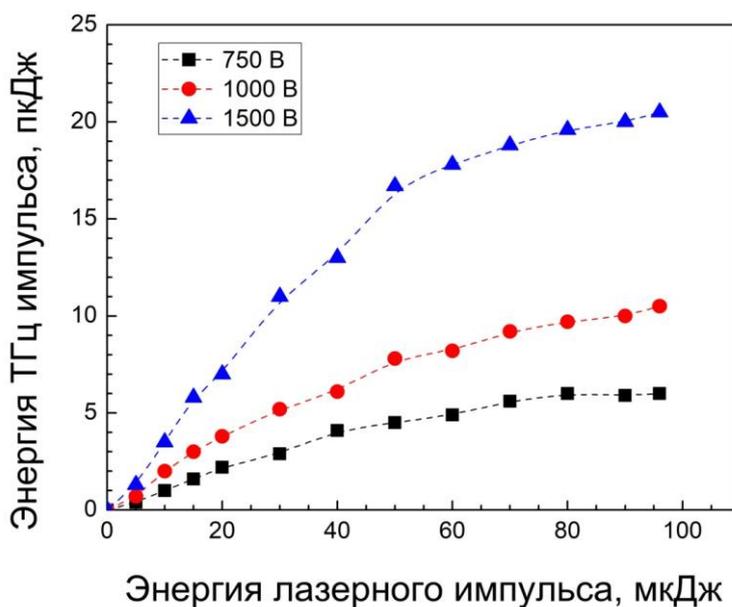


Рисунок 5.10. Зависимость энергии ТГц импульса от энергии лазерного импульса накачки для нескольких значений приложенного напряжения (высокоомная решетка, фс импульсы).

Когда разность потенциалов между парными решетками в темновом режиме (т.е. без лазерного облучения) превышала 2.5 кВ, наблюдалось возникновение тока утечки (порог обнаружения – 1 мкА), величина которого ограничивалась внешним 100 МОм резистором. Последующее увеличение общего приложенного напряжения не приводило к росту разности потенциалов между электродами из-за растущего падения напряжения на внешнем резисторе. При лазерном облучении критический уровень напряжения, вызывающий появление тока утечки снижался, что ограничивала сверху диапазон напряжений при которых тестировался прототип алмазного ФПА (750-1500 В). Измерения не обнаружили влияния электрического сопротивления заглубленных электродов на энергию ТГц импульсов при идентичных условиях облучения и приложенном напряжении. Результаты тестирования решеток, созданных 330 фс импульсами, представлены на **Рисунке 5.10**. Энергия ТГц импульсов нелинейно растет с увеличением энергии лазерных импульсов, демонстрируя характерный для ФПА эффект насыщения. Увеличение разности потенциалов на решетках также приводит к повышению энергии ТГц импульсов: в полном соответствии с теорией, зависимость близка к квадратичной функции.

Проведенные испытания доказывают работоспособность идеи использования заглубленных электродов в алмазной ФПА. Уменьшение расстояния между решетками позволит пропорционально увеличить напряженность электрического поля и повысить энергию ТГц импульсов (с учетом соответствующего падения излучающей площади антенны. Дополнительный рост энергии импульсов возможен при формировании на одном алмазном кристалле многомодульной ФПА, каждый модуль которой будет образован парой близкорасположенных решеток, что позволит увеличить излучающую площадь. На пути реализации мощной алмазной ФПА предстоит решить вопрос о механизме появления тока утечки и выработке технического решения для повышения величины критического напряжения, вызывающего утечку.

5.3. Алмазные фотонные структуры.

В предыдущих разделах была наглядно продемонстрирована возможность создания внутри алмаза (прозрачного широкозонного диэлектрика) разнообразных графитизированных микроструктур (поглощающих и проводящих), которые могут объединяться в периодические массивы. Потенциально, это открывает широкие перспективы для создания алмазных фотонных структур и метаматериалов способных работать в дальнем ИК и ТГц области спектра, поскольку минимальный размер реализованных на данный момент графитизированных микроструктур составляет ~ 1 мкм. Для того, чтобы оценить перспективы такого применения лазерно-индуцированных микроструктур в алмазе, была создана и протестирована одна из простейших разновидностей фотонных периодических структур, а именно, алмазный фотонный кристалл, обеспечивающий модуляцию спектра пропускания исходного материала в ИК области спектра [A8].

Внутри монокристаллического CVD алмаза ($5 \times 1.8 \times 1.2$ мм) с помощью ультракоротких (1 пс) лазерных импульсов были созданы периодические решетки, состоящие из параллельных графитизированных нитей. Энергия импульса (60 нДж) и скорость движения фокуса (2 мкм/сек) были подобраны так, что диаметр нитей, вытянутых вдоль условной оси Z , составлял в среднем 1.8 мкм. Один ряд (слой) нитей получался их периодическим сдвигом ($\Lambda=4$ мкм) вдоль оси X (всего – 40 нитей). Дополнительные ряды нитей формировались с помощью периодического сдвига вдоль ось Y . Всего было создано четыре решетки, содержащие разное количество рядов: $N_y=1, 2, 4$ и 8. Согласно схеме на **Рисунке 5.11**, в плоскости XY торцы нитей образовывали матрицу с квадратной ячейкой. В плоскости XZ , параллельной ближайшей грани кристалла, размер микроструктур составлял 150×150 мкм; глубина погружения микроструктур достигала 200 мкм. В экспериментах измерялся спектр пропускания микроструктур, используя ИК-Фурье-спектрометр

SENSOR 27, интегрированный с ИК-микроскопом HYPERION 1000. Зондирующее излучение, падающее вдоль оси Y , фокусировалось на микроструктурах с помощью объектива (NA 0,15) и дополнительно ограничивалось круглой диафрагмой диаметром 100 мкм, расположенной на поверхности образца.

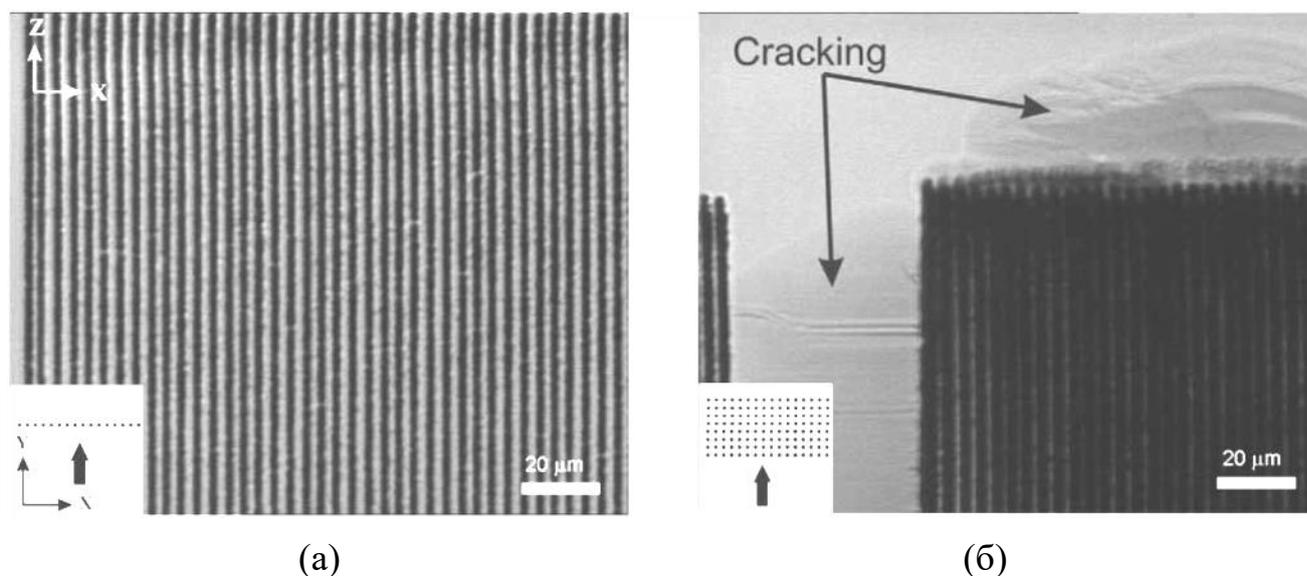


Рисунок 5.11. Оптическое изображение периодических решеток, состоящих из параллельных графитизированных нитей с периодом 4 мкм, с различным числом слоев: а) 1 слой, б) 8 слоев. На врезках стрелкой показано направление падения ИК излучения при тестировании.

Оптическое изображение 1-слойной периодической микроструктуры, представленное на **Рисунке 5.11а**, демонстрирует высокое качество лазерного микроструктурирования. Однако, неравномерное распределение яркости в промежутках между графитизированными нитями для 8-слойной периодической микроструктуры (**Рисунок 5.11б**) делает очевидным наличие некоторых флуктуаций в диаметре нитей и недостаточную воспроизводимость положения их осей в различных слоях. Следует отметить также видимое растрескивание алмазной матрицы вокруг 8-слойной микроструктуры из-за накопления механических напряжений, что может снижать и оптическую однородность алмаза в пределах микроструктуры.

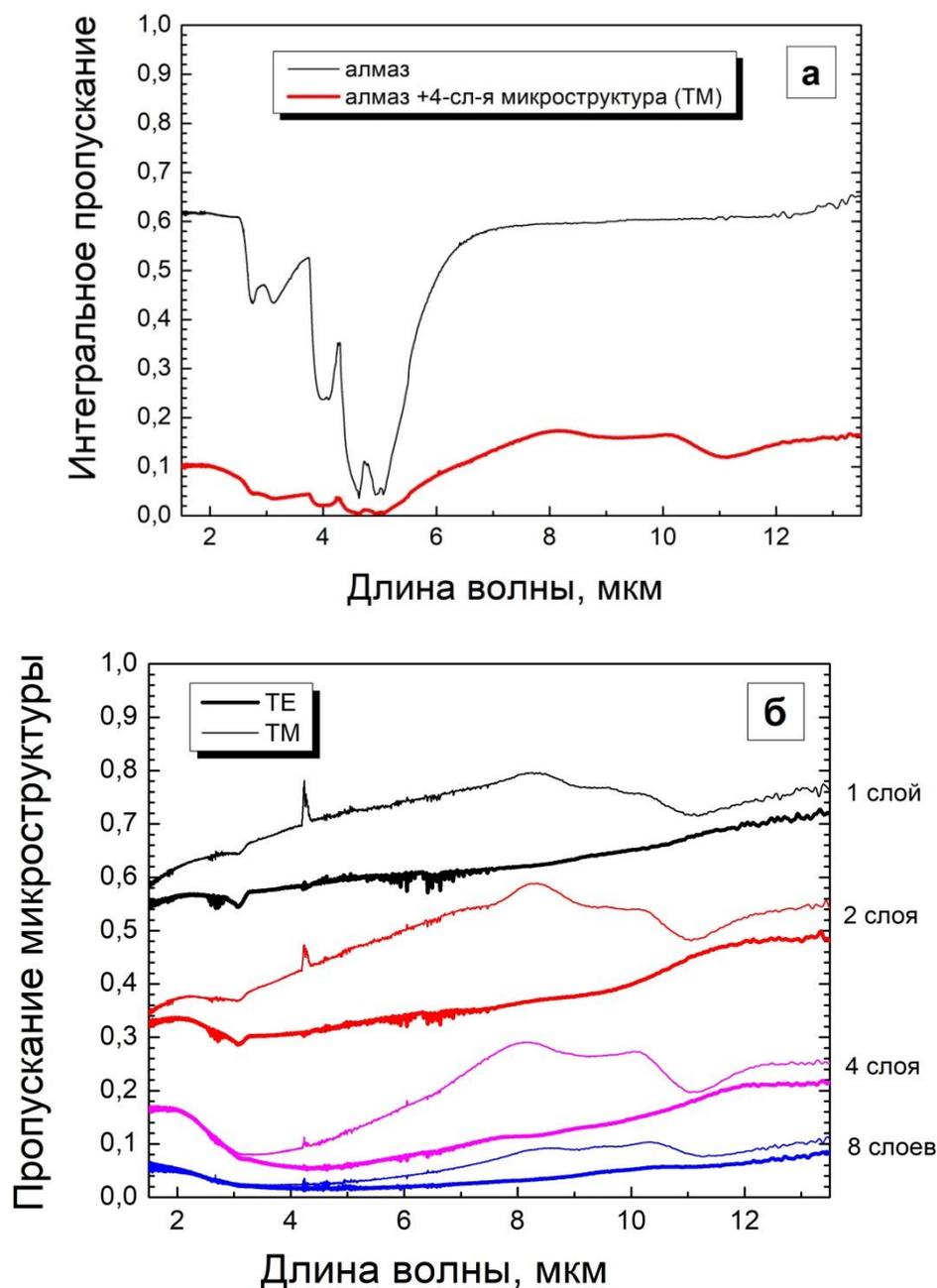


Рисунок 5.12. Интегральные ИК спектры пропускания: а) необлученного участка алмазной пластины (черная линия) и алмазной пластины, содержащей 4-слойную микроструктуру (красная линия), б) пропускание 1-, 2-, 4- и 8-слойной микроструктур (без участия окружающего алмаза).

На **Рисунке 5.12а** показано изменение спектра пропускания исходной алмазной пластины (черная линия) после формирования внутри нее 4-слойной микроструктуры (красная линия). Как и ожидалось, графитизированные области (нити) блокируют прохождение ИК излучения, что вызывает общее

проседание спектра пропускания. При этом оба спектра содержат характерный минимум в диапазоне длин волн 2-6 мкм, обусловленный интенсивным 2-фононным поглощением алмазной матрицы, что затрудняет оценку того, как именно созданная микроструктура влияет на форму спектра пропускания. Учитывая малую толщину микроструктуры по сравнению с алмазной пластиной, 2-фононным поглощением алмаза внутри микроструктуры можно пренебречь и считать, что измеряемое интегральное пропускание ($T_{d+g}(\lambda)$) определяется произведением пропускания алмазной пластины ($T_d(\lambda)$) и пропускания графитизированной микроструктуры ($T_g(\lambda)$):

$$T_{d+g}(\lambda) \cong T_d(\lambda) \cdot T_g(\lambda) \quad (5.1)$$

Исходя из выражения (5.1), собственное пропускание каждой из созданных периодических микроструктур может быть получено делением измеренной величины пропускания соответствующего микроструктурированного участка алмазной пластины на пропускание необлученного участка пластины на той же длине волны. **Рисунок 5.126** демонстрирует результаты такой обработки экспериментальных ИК спектров микроструктурированных участков, полученных при их просвечивании ИК излучением с различной поляризацией: ТЕ (*transverse electric*) - вектор электрического поля ориентирован перпендикулярно нитям (толстые линии); ТМ (*transverse magnetic*) - вектор электрического поля ориентирован параллельно нитям (тонкие линии). Сравнение формы полученных спектров между собой затруднено тем, что общая интенсивность проходящего сквозь микроструктуру излучения заметно падает по мере увеличения количества слоев. Чтобы сделать более наглядным изменение формы спектра пропускания микроструктуры при увеличении ее толщины, была выполнена калибровка, в процессе которой каждый спектр умножался на некоторый коэффициент, обеспечивающий примерное равенство уровня пропускания на краях спектра для всех микроструктур. Результат такой калибровки с указанием

соответствующих калибровочных коэффициентов показан на **Рисунке 5.13** отдельно для ТМ и ТЕ моды.

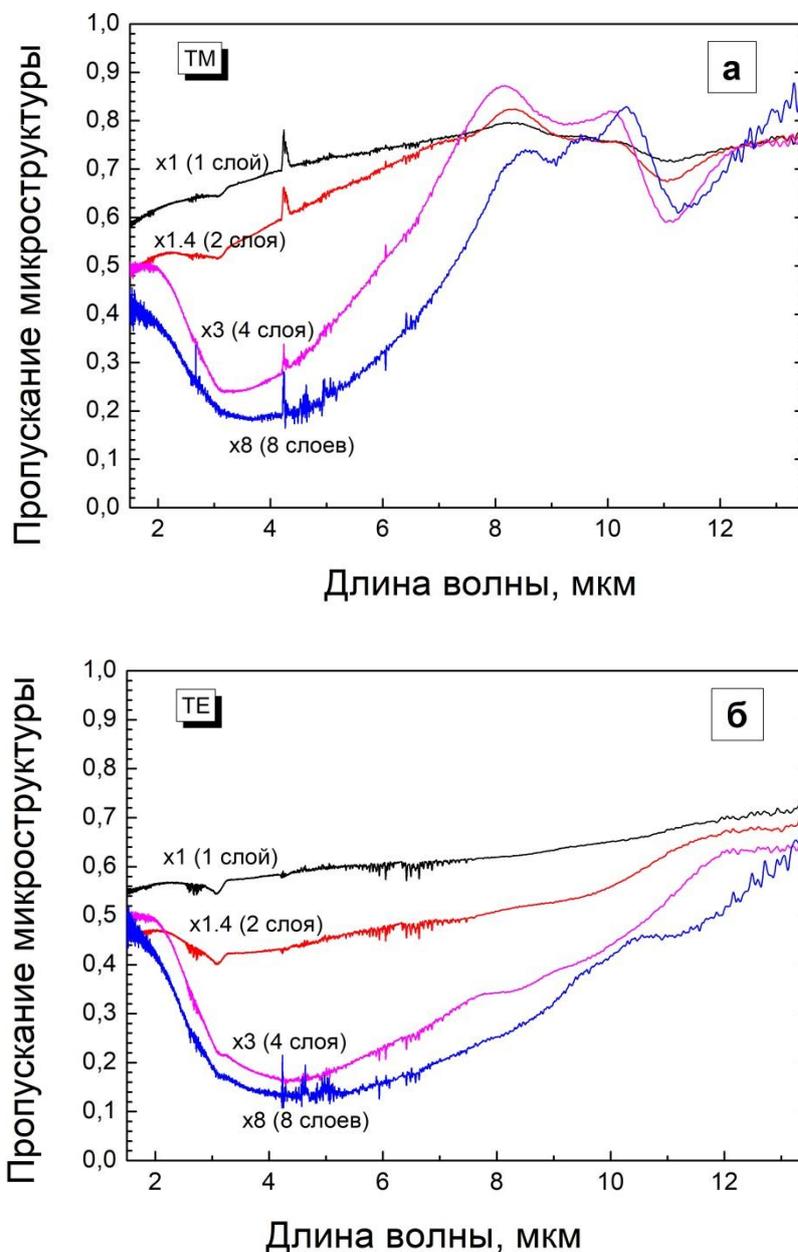


Рисунок 5.13. ИК спектры пропускания периодических микроструктур с различным количеством слоев: а) ТМ мода, б) ТЕ мода. Для удобства сравнения спектры приведены к единому масштабу путем умножения на различные калибровочные коэффициенты, указанные в виде xN .

Для того, чтобы сравнить полученные экспериментальные результаты с теоретическими ожиданиями, необходимы надежные данные о комплексном показателе преломления всех компонентов фотонного кристалла, т.е. алмаза и графитизированных нитей внутри него. Поскольку оптические свойства

лазерно-модифицированного материала ранее никем не изучались, было проведено собственное исследование данной проблемы в интересующем нас спектральном диапазоне. Используя подходы, описанные в **разделе 2.5.3**, внутри алмазного кристалла были созданы две графитизированные компактные пластины (200 мкм × 200 мкм) разной толщины ($l_1 \approx 6$ мкм и $l_2 \approx 17$ мкм). Микроструктурированные таким образом области алмазной пластины были исследованы с помощью ИК-Фурье-спектрометра и собственные спектры пропускания графитизированных пластин $T_g(l_1, \lambda)$ и $T_g(l_2, \lambda)$ были вычислены с помощью выражения (5.1).

Экспериментальные спектры сопоставлялись с модельными спектрами пропускания поглощающей пластины, встроенной в диэлектрическую среду, которые рассчитывались с помощью программы RefFIT [209]. При моделировании предполагалось, что диэлектрическая среда имеет фиксированный показатель преломления $n_d = 2,38$, характерный для алмаза в ИК диапазоне длин волн. В процессе моделирования подбирались такие оптические параметры поглощающего материала, которые обеспечивали минимальную разницу между модельным и экспериментальным спектрами для обеих графитизированных пластин одновременно. Результатом данной процедуры стал зависящий от длины волны комплексный показатель преломления поглощающего материала $\tilde{n}_g(\lambda) = n_g(\lambda) + i \cdot k_g(\lambda)$, соответствующий модели Друде–Лоренца (см. **Рисунок 5.14**).

Вычисленная таким образом мнимая часть показателя преломления ($k_g = 0,05 - 0,15$, в зависимости от длины волны) намного меньше значений, приведенных в [210] для нанокристаллического графита (1,6–2,1) в том же спектральном диапазоне. Очевидным объяснением данного результата является гетерофазная (алмаз+графит) природа лазерно-модифицированного материала, подробно рассмотренная в **разделе 3.3**. Вычисленная действительная часть показателя преломления ($n_g = 2,5 - 2,57$) намного лучше согласуется с аналогичным параметром нанокристаллического графита (2,2–2,8) согласно

[210], однако не слишком отличается и от коэффициента преломления алмаза (2.38).

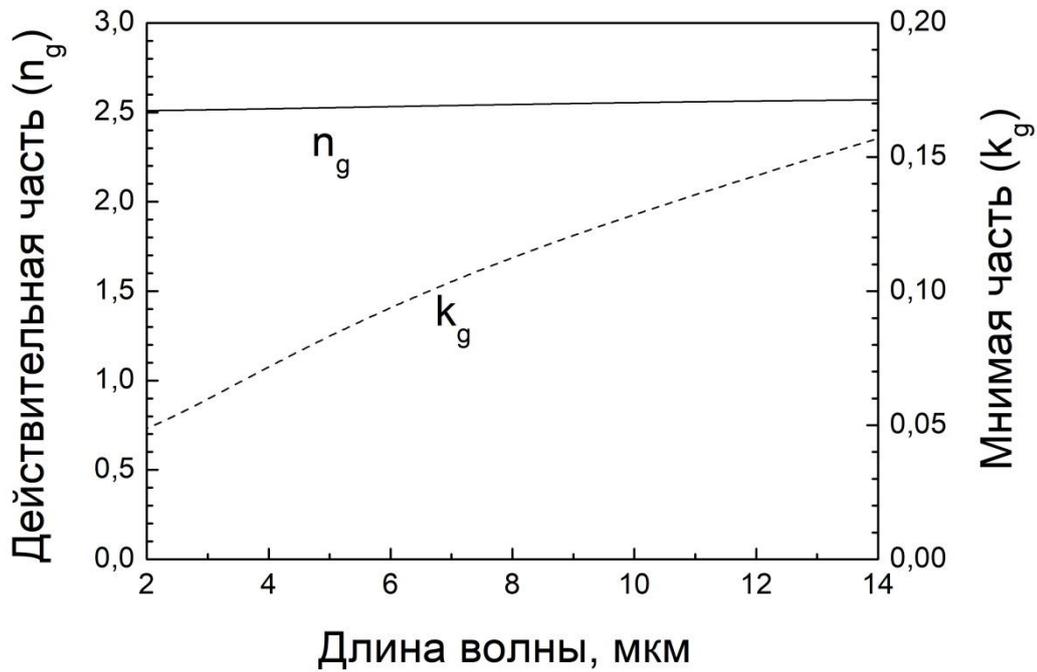


Рисунок 5.14. Подобранные компоненты (действительная и мнимая части) коэффициента преломления лазерно-модифицированного материала как функция длины волны в ИК области спектра.

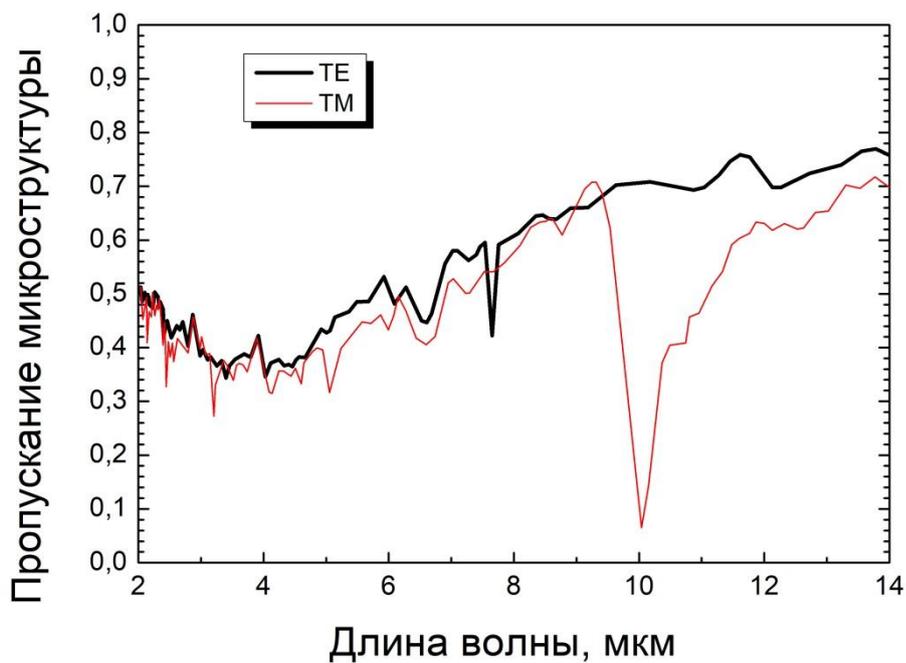


Рисунок 5.15. Результат моделирования спектров пропускания TE и TM мод в 4-слойной микроструктуре.

Полученная численная оценка комплексного показателя преломления $\tilde{n}_g(\lambda)$ лазерно-модифицированного материала была использована при моделировании спектров пропускания 4-слойной микроструктуры для ТЕ и ТМ мод (см. **Рисунок 5.15**). Моделирование проводилось с использованием метода конечных разностей для временной области (FDTD), реализованного в виде свободно распространяемого программного пакета Meep [211]. Смоделированные спектры имеют те же характерные особенности, что и показанные на **Рисунке 5.13** экспериментальные спектры для данной структуры: широкий минимум на $\lambda=4$ мкм для обеих поляризационных мод и дополнительный минимум между 10 мкм и 12 мкм для поляризации ТМ. При этом измеренное абсолютное пропускание на краях спектра для 4-слойной структуры оказалось примерно в три раза ниже, чем в смоделированном спектре. Это обусловлено, по-видимому, недостаточной точностью воспроизведения в эксперименте положения оси нитей в различных слоях, что было отмечено ранее. С этим же связано и то, что реальная глубина минимума пропускания фотонного кристалла на 11 мкм оказалась намного меньше расчетной.

Следует подчеркнуть, что параметры создаваемого фотонного кристалла не были изначально оптимизированы для получения какого-то конкретного результата. Цель экспериментов заключалась в экспериментальном тестировании принципиальной возможности использования лазерной технологии микроструктурирования алмаза для создания фотонных устройств ИК, ТГц и СВЧ спектрального диапазона на примере сравнительно простой периодической микроструктуры (фотонного кристалла), и эта цель была успешно достигнута. Было показано, что при учете гетерогенной природы лазерно-модифицированного материала, оптические свойства которого заметно отличаются от свойств графита, созданная микроструктура демонстрирует именно те специфические фотонные свойства (в рассмотренном случае – модулированный спектр пропускания), которые предсказывает теоретический расчет. В то же время, эксперимент указал на существование определенных

технологических трудностей, в частности, на важность максимально точного воспроизведения положения и размера всех элементов микроструктуры для достижения запланированного фотонного эффекта.

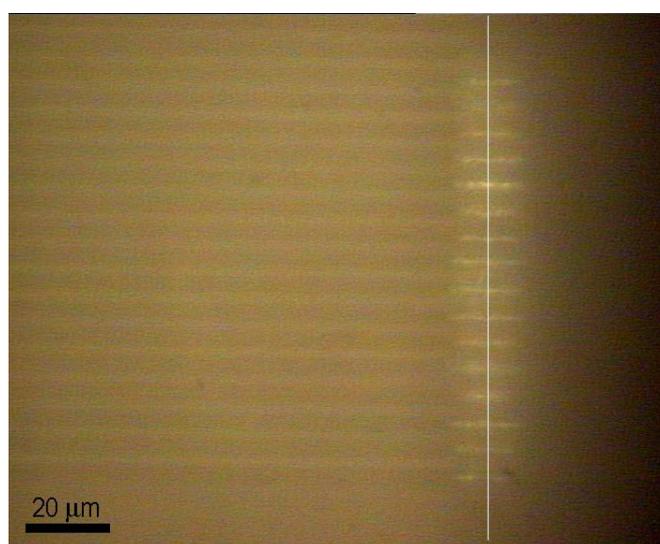
4.4. Пустотелые микроструктуры в объеме алмаза

Химические свойства графита, возникающего при лазерно-индуцированной графитизации алмаза, существенно отличаются от химических свойств алмаза. Это позволяет, в частности, осуществлять селективное удаление тонкого графитового слоя, созданного внутри алмазного кристалла ионной имплантацией и имеющего выход на поверхность кристалла, используя химическое травление в смеси кислот [27-28] или термическое окисление в присутствии газообразного кислорода (озона) [27, 99]. Возможность успешного применения данного подхода к лазерно-индуцированным микроструктурам неочевидна, учитывая их гетерофазную природу, однако потенциально позволяет создавать уникальные пустотелые структуры внутри алмаза, например, высокоаспектные цилиндрические каналы (при селективном вытравливании графитизированных нитей).

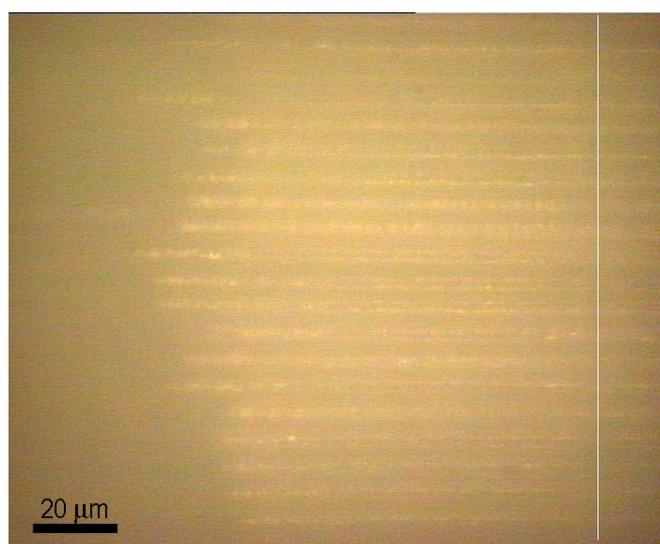
В рамках данной работы было проведено экспериментальное исследование возможности селективного удаления лазерно-модифицированного материала из алмазной матрицы путем ее нагрева до температуры 600°C в воздушной атмосфере (использовалась печь «Stomaterm C-90»). Отжигаемый образец представлял собой алмазный монокристалл, внутри которого была создана периодическая решетка из графитизированных нитей, выходящих на поверхность.

Процесс отжига периодически прерывался и образец вынимался из печи для контроля хода процесса травления с помощью оптического микроскопа. На **Рисунке 5.16** представлены оптические изображения горизонтальных

графитизированных нитей в режиме просвечивания, которые демонстрируют постепенное удаление графита в ходе травления, что выражается в трансформации непрозрачных (темных) нитей в прозрачные (светлые) пустотелые каналы. Вертикальная белая линия на фотографиях обозначает положение боковой грани образца (где нити выходили на поверхность), которая создавала зеркальное изображение при наблюдении в микроскоп. На изображениях отчетливо видна “зернистая” структура создаваемых каналов, что указывает на флуктуации их диаметра и заметную шероховатость стенок.



(a)



(б)

Рисунок 5.16. Оптическое изображение образца после отжига в воздушной атмосфере в течение: (а) 13 часов, (б) 186 часов.

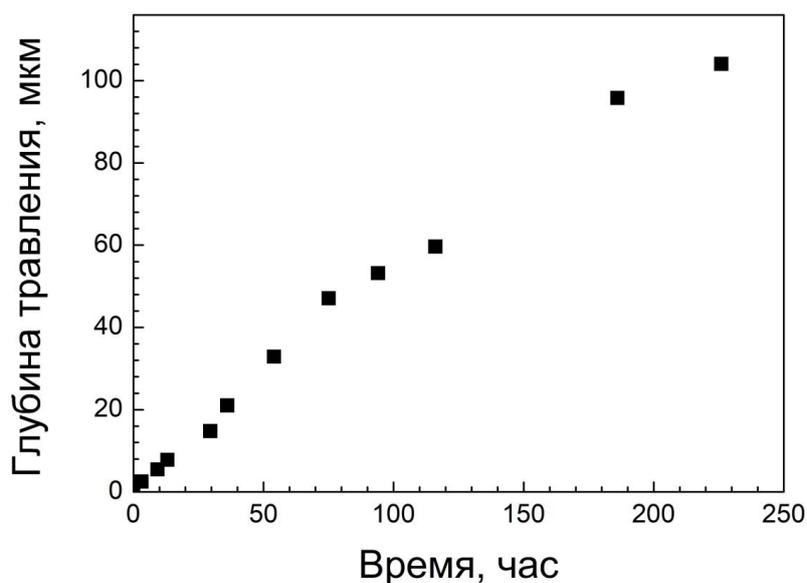


Рисунок 5.17. Временная зависимость глубины травления графитизированных нитей.

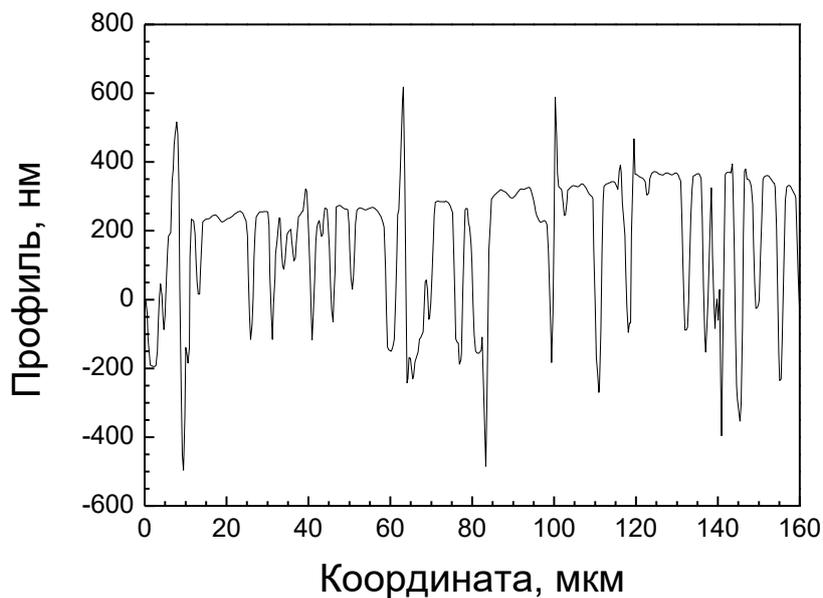


Рисунок 5.18. Профиль поверхности образца после отжига в течение 240 часов.

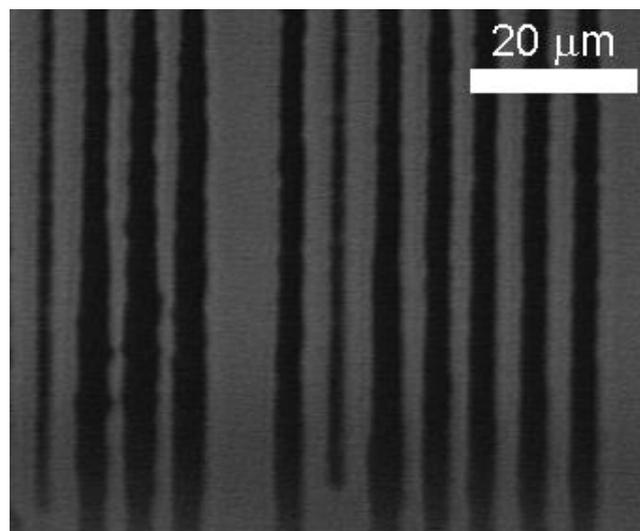
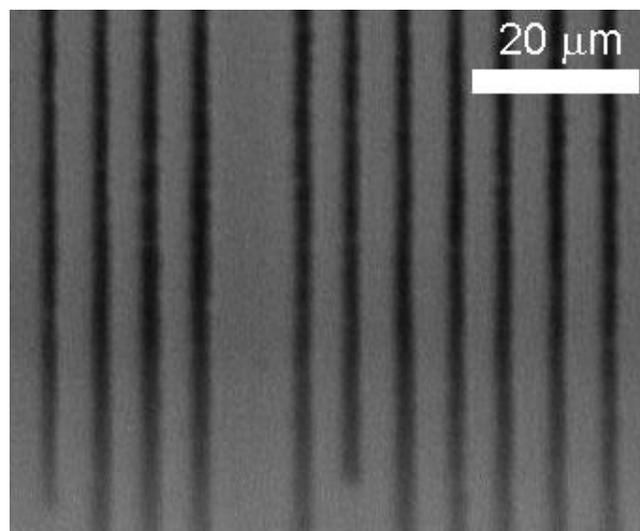
Динамика роста длины пустотелых каналов во времени показана на **Рисунке 5.17**. Скорость травления слегка снижалась по мере роста длины пустотелого канала: с ~ 0.6 мкм/час на начальной стадии до ~ 0.4 мкм/час на заключительном этапе. Процесс травления был остановлен после достижения

глубины около 100 мкм в связи с заметной деградацией поверхности образца, наблюдаемой в оптический микроскоп. Профилометрия поверхности образца с помощью интерферометра белого света “ZYGO” показала образование множества каверн глубиной несколько сотен нанометров с характерным поперечным размером в несколько микрометров (см. **Рисунок 5.18**).

Заметим, что при селективном окислении графитизированного слоя, созданного ионной имплантацией [27], также отмечалось медленное травление алмаза в воздушной атмосфере при температуре 600°C. В связи с этим, окисление рекомендовалось проводить при температуре 550°C, когда алмаз оставался полностью инертным, а скорость травления графитового слоя достигала от 5÷10 мкм/час до 120 мкм/час в зависимости от дозы имплантации. Данная рекомендация оказалась неприменимой при селективном окислении лазерно-модифицированного материала из-за полного отсутствия видимого прогресса в удалении модифицированного материала при температурах 550-590°C. Очевидно, это связано с гетерофазной наноструктурой лазерно-модифицированного материала: трансформация графитизированных нитей в пустотелые каналы предполагает удаление не только графитовых нановключений, но и алмазных перегородок между ними, что требует повышения температуры отжига до 600°C.

При формировании пустотелых каналов удаляются не только алмазные перегородки между графитовыми включениями; окислению подвергается и алмазная матрица вокруг модифицированной области. Об этом свидетельствует сравнение оптических изображений графитизированных нитей внутри алмаза до отжига (**Рисунок 5.19а**) и после его окончания (**Рисунок 5.19б**). Несколько наблюдаемых нитей (1-я и 6-я по порядку считая слева) не доходят до поверхности алмазного кристалла, которая соответствует нижней границе обоих изображений. Данные нити оказались фактически “запечатанными” внутри кристалла, не участвовали в процессе селективного травления и сохранили свой исходный диаметр (~2 мкм). Все остальные нити

трансформировались в пустотелые каналы, диаметр которых возле поверхности кристалла увеличился до ~ 4 мкм. Сопоставляя длину созданного канала (~ 100 мкм) с увеличением его радиуса (~ 1 мкм) в процессе отжига, степень селективности процесса травления (т.е. соотношение скоростей окисления лазерно-модифицированного материала и алмаза) можно оценить как 100:1.



(a)

(б)

Рисунок 5.19. а) Оптическое изображение графитизированных нитей внутри алмаза (нижняя граница изображения соответствует боковой поверхности кристалла), б) Изображение того же участка образца после селективного травления.

Таким образом, проведенные эксперименты подтвердили возможность создания внутри алмаза высокоаспектных пустотелых каналов. Вполне очевидно, что ассортимент пустотелых форм, которые могут быть реализованы

на практике, намного шире и ограничен только возможностями лазерного 3D микроструктурирования алмаза (см. **раздел 2.5**). Скорость селективного травления, вероятно, может быть увеличена при использовании более активного окислителя – озона, который может генерироваться непосредственно в камере отжига с помощью УФ излучения. Создаваемые пустотелые микроструктуры могут оказаться полезны для решения самых разных задач: от создания интегрированных химических микролабораторий на основе заглубленных трехмерных кариллярных систем до формирования микромеханических алмазных устройств различного назначения.

4.5. Выводы к Главе 5

1) Проведенные исследования подтвердили высокий потенциал алмазных детекторов ионизирующих частиц и излучений с трехмерной архитектурой графитизированных электродов. Протестированные прототипы детекторов продемонстрировали интегральную эффективность сбора заряда близкую к 90-100%. При этом остается неясным механизм и степень влияния электропроводности графитизированных электродов на эффективность сбора заряда.

2) Весьма перспективным выглядит и использование трехмерных графитизированных электродов в алмазных фотопроводящих антеннах, генерирующих ультракороткие ТГц импульсы. Ожидается, что данный подход позволит уже в ближайшем будущем создать антенны с рекордной плотностью мощности.

3) Экспериментально подтверждена возможность использования технологии лазерного микроструктурирования для создания фотонных устройств на базе алмаза, хотя практическая востребованность данного применения пока низкая. Текущий уровень лазерной техники позволяет

формировать с достаточной степенью точности фотонные структуры для управления излучением дальнего ИК, ТГц и СВЧ диапазона.

4) Технология создания пустотелых областей различной формы была экспериментально протестирована на примере прямых высокоаспектных каналов. Процесс окисления лазерно-модифицированного материала требует высокой температуры отжига (600°C), идет с довольно низкой скоростью (0.4-0.6 мкм/час) и сопровождается деградацией поверхности алмазного кристалла при формировании глубоких пустотелых микроструктур. Кроме того, ограниченная селективность процесса (соотношение скоростей окисления лазерно-модифицированного материала и исходного алмаза составляет примерно 100:1) приводит к некоторому искажению геометрии исходных микроструктур. Тем не менее, данная технология предоставляет уникальные возможности по обработке объема алмаза, которые не могут быть реализованы никаким другим способом.

5) Сторонними исследователями были реализованы еще два перспективных варианта практического применения технологии лазерного микроструктурирования объема алмаза, которым не было уделено должное внимание в рамках представленной диссертационной работы. К ним относится, во-первых, создание внутри алмаза интегрированных световодов для видимой области спектра [46-47, 171-172], функционирование которых обеспечивается анизотропной деформацией алмазной матрицы между двумя параллельными лазерно-индуцированными графитизированными “лентами”, располагающимися на расстоянии 15-20 мкм друг от друга. Еще одно интересное применение графитизированных микроструктур заключается в контролируемом раскалывании алмазного кристалла [212-213], при котором раскол происходит вдоль плоскости, задаваемой большим количеством параллельных лазерно-индуцированных нитей.

Заключение

Проведенные исследования позволили выявить основные закономерности формирования непрерывных графитизированных микроструктур внутри алмазных кристаллов при их импульсно-периодическом облучении ультракороткими (фс-пс) и короткими (нс) лазерными импульсами. Была подробно изучена внутренняя структура лазерно-модифицированных областей внутри алмаза, созданных при различных условиях облучения, включая варьирование длительности и энергии импульса, скорости и траектории перемещения лазерной каустики, а также ориентации лазерного пучка относительно кристаллографических осей кристалла. Полученные данные были использованы для разработки и тестирования перспективных практических применений графитизированных микроструктур внутри алмаза. Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

- 1) Установлено, что облучение лазерно-модифицированной области внутри алмаза лазерными импульсами вызывает непрерывный рост данной области навстречу лазерному пучку, если плотность энергии на границе области находится в пределах определенного диапазона. Для ультракоротких лазерных импульсов (130 фс – 5 пс) нижняя граница диапазона соответствует уровню 0.35 Дж/см^2 , верхняя граница определяется многоимпульсным порогом оптического пробоя ($1\div 3 \text{ Дж/см}^2$).
- 2) Скорость непрерывного движения фронта графитизации для ультракоротких лазерных импульсов достигает 100-200 нм/имп и определяется локальной плотностью лазерной энергии на фронте и ориентацией алмазного кристалла относительно лазерного пучка.
- 3) Обнаружено, что при создании протяженных графитизированных микроструктур отсутствует строгая корреляция между перемещением лазерной каустики и движением фронта графитизации. Это проявляется в

виде ряда специфических эффектов, включая постепенное замедление фронта графитизации при его синхронизации с равномерно движущейся лазерной каустикой, возникновение разрывов в графитизированных нитях при превышении некоторой пороговой скорости каустики и несовпадение траекторий движения фронта графитизации и лазерной каустики при боковом смещении последней.

- 4) Изучена внутренняя структура лазерно-модифицированных областей различной формы, которые представляют собой наноструктурированную смесь двух углеродных фаз: алмаза и графита. Установлено, что графитовая фаза локализуется в виде пластинок с характерной толщиной 100-250 нм, расположенных параллельно одной из $\{111\}$ плоскостей алмаза и объединенных в единую проводящую сеть. Взаимная конфигурация графитовых пластин в нитях зависит от кристаллографической ориентации нити и длительности лазерного импульса.
- 5) Разработана модель термостимулированной трещинно-зависимой волны графитизации, согласно которой фазовый переход алмаз→графит происходит внутри тонкого алмазного слоя, нагреваемого до сверхвысоких температур ($>3500-4500^{\circ}\text{C}$) благодаря рассеянию тепла от возникших ранее поглощающих графитовых включений. Фазовый переход инициируется на многочисленных “активных центрах” графитизации внутри имеющихся микротрещин.
- 6) Создана и протестирована серия прототипов алмазных детекторов ионизирующих частиц с трехмерной архитектурой электродов, показавших близкую к 90-100% интегральную эффективность сбора заряда.
- 7) Экспериментально реализованы три дополнительные перспективные применения лазерной технологии микроструктурирования объема алмаза, включая создание фотопроводящих ТГц антенн с заглубленными электродами, фотонных устройств, а также 3D пустотелых микроструктур внутри алмазных кристаллов.

Словарь терминов

НРНТ метод – метод роста алмаза из графита при высоком давлении и температуре (High-Pressure High-Temperature)

CVD метод – метод роста алмаза из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition).

ИК – инфракрасный

КР – комбинационное рассеяние

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПК - персональный компьютер

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

АСМ - атомно-силовая микроскопия

СМСР - сканирующая микроскопия сопротивления растекания

ФПА - фотопроводящие антенны

Список литературы

1. Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films/ под общ. ред. M Prelas, G Popovici, L K Bigelow. – New York: CRC Press, 1997. – 1232 с.
2. Brierley, C.J. The potential of CVD diamond as a replacement to ZnSe in CO₂ laser optics/ C.J. Brierley, C.M. Beck, G.R. Kennedy, J. Metcalfe, D. Wheatley// Diamond and Related Materials. – 1999. – Т.8. – С.1759-1764.
3. Thumm, M. MPACVD-diamond windows for high-power and long-pulse millimeter wave transmission/ M. Thumm// Diamond and Related Materials. – 2001. – Т.10. – С.1692-1699.
4. Eden, R.C. Application of diamond in computers// Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films / под общ. ред. M Prelas, G Popovici, L K Bigelow. – New York: CRC Press, 1997. – С.1990.
5. Baliga, B. J. Power semiconductor device figure of merit for high-frequency applications/ B. J.Baliga// IEEE Electron Device Letters. – 1989. – Т.10. – С.455—457.
6. Schein, J. Radiation hard diamond laser beam profiler with subnanosecond temporal resolution/ J. Schein, K.M. Campbell, R.R. Prasad, R. Binder, M. Krishnan// Review of Scientific Instruments. – 2002. – Т. 73. – С.18-22.
7. Bergonzo, P. Radiation detection devices made from CVD diamond/ P. Bergonzo, D. Tromson, C. Mer// Semiconductor Science and Technology. – 2003. – Т. 18. – С.S105-S112.
8. Karlsson, M. Fabrication and evaluation of a diamond diffractive fan-out element for high power lasers/ M. Karlsson, F.Nikolajeff// Optics Express. – 2003. – Т. 11. – С.191-198.
9. Karlsson, M. Diamond micro-optics: microlenses and antireflection structured surfaces for the infrared spectral region/ M. Karlsson, F. Nikolajeff// Optics Express. – 2003. – Т. 11. – С.502-507.
10. Forsberg, P. Diamond grating waveplates/ P. Forsberg, M. Malmström, E. V. Catalan, M. Karlsson// Optical Materials Express. – 2016. – Т. 6. – С.2024-2030.
11. Karlsson, M. Transfer of continuous-relief diffractive structures into diamond by use of inductively coupled plasma dry etching/ M. Karlsson, K. Hjort, F. Nikolajeff// Optics Letters. – 2001. – Т. 26. – С.1752-1754.
12. Migulin, V.V. Oxygen-assisted laser cutting and drilling of CVD diamond/ V. Migulin, V.G. Ralchenko, Y.J. Baik// Lasers in synthesis, characterization and processing of diamond, 1997, Tashkent, Uzbekistan.- Proceedings SPIE.. – 1998. – Т. 3484. – С.175-179.

13. Pimenov, S.M. Laser polishing of diamond plates/ S.M. Pimenov, V.V. Kononenko, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, S. Gloor, W. Lüthy, H.P. Weber, A.V. Khomich// *Applied Physics A*. – 1999. – T. 69. – C.81-88.
14. Ralchenko, V.G. Processing of CVD diamond with UV and green lasers/ V.G. Ralchenko, S.M. Pimenov, T.V. Kononenko, K.G. Korotoushenko, A.A. Smolin, E.D. Obratsova, V.I. Konov// *Proceedings of the Third International Conference, NIST, Gaithersburg, MD, USA, NIST Special Publications*. – 1995. – T. 885. – C.225–232.
15. Pavelyev, V.S. Synthesis of diamond diffractive optical elements for IR laser beam focusing/ V.S. Pavelyev, V.A. Soifer, N.L. Kazanskiy, A.V. Volkov, G.F. Kostyuk, V.V. Kononenko, V.I. Konov, S.M. Pimenov, M.S. Komlenok, M. Duparré, B. Luedge, M. Berger// *Optical Systems Design, 2005, Jena., Germany*. –*Proceedings SPIE*. – 2005. – T. 5965.
16. Kononenko, T.V. Formation of antireflective surface structures on diamond films by laser patterning/ T.V.Kononenko, V.V.Kononenko, V.I.Konov, S.M.Pimenov, S.V.Garnov, A.V.Tishchenko, A.M.Prokhorov, A.V.Khomich// *Applied Physics A*. – 1999. – T. 68. – C.99-102.
17. Kononenko, V.V. Diamond diffraction optics for CO₂ lasers/ V.V. Kononenko, V.I. Konov, S.M. Pimenov, A.M. Prokhorov, V.S. Pavel'ev, V.A. Soifer// *Quantum Electronics*.– 1999. – T. 29. – C.9-10.
18. Kononenko, V.V. Laser shaping of diamond for IR diffractive optical elements/ V.V. Kononenko, V.I. Konov, S.M. Pimenov, A.M. Prokhorov, V.S. Pavelyev, V.A. Soifer, B. Luedge, M. R. Duparre// *Second International Symposium on Laser Precision Micromachining, 2001, Singapore*. –*Proceedings SPIE*. – 2002. – T. 4426.
19. Kalish, R. Graphitization of diamond by ion impact: Fundamentals and applications/ S. Praver// *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1995. – T. 106. – C.492-499.
20. Avigal, Y. The nature of ion-implanted contacts to polycrystalline diamond films/ Y. Avigal, V. Richter, B. Fizgeer, C. Saguy, R. Kalish// *Diamond and Related Materials*. – 2004. – T. 13. – C.1674-1679.
21. Praver, S. Infrared emission from selected areas in ion-beam-irradiated diamond/ S. Praver, A.D. Devir, L.S. Balfour, R. Kalish// *Applied Optics*. – 1995. – T. 34. – C.636-640.
22. Karabutov, A.V. Surface engineering of diamond tips for improved field electron emission/ A.V. Karabutov, V.G. Ralchenko, I.I. Vlasov, R.A. Khmel'nitsky, M.A. Negodaev, V.P. Varnin, I.G. Teremetskaya// *Diamond and Related Materials*. – 2001. – T. 10. – C.2178-2183.
23. Sharkov, A.I. High-speed bolometric detector based on a graphitized layer buried into bulk diamond/ A.I. Sharkov, T.I. Galkina, A.Y. Klovov, R.A.

- Khmelnitskii, V.A. Dravin, A.A. Gippius// *Vacuum*. – 2002. – T. 68. – C.263-267.
24. Galkina, T.I. Bolometric detector embedded in a polycrystalline diamond grown by chemical vapor deposition/ T.I. Galkina, A.Y. Klovov, A.I. Sharkov, R.A. Khmelnitskiĭ, A.A. Gippius, V.A. Dravin, V.G. Ral'chenko, A.V. Savel'ev// *Physics of the Solid State*. – 2007. – T. 49. – C.654-659.
 25. Sellin, P.J. Performance of a diamond x-ray sensor fabricated with metal-less graphitic contacts/ P.J. Sellin, A. Galbiati// *Applied Physics Letters*. – 2005. – T. 87. – C.093502-093503.
 26. Olivero, P. Focused ion beam fabrication and IBIC characterization of a diamond detector with buried electrodes/ P. Olivero, J. Forneris, M. Jakšić, Ž. Pastuović, F. Picollo, N. Skukan, E. Vittone// *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2011. – T. 269. – C.2340-2344.
 27. Parikh, N.R. Single-crystal diamond plate liftoff achieved by ion implantation and subsequent annealing/ N.R. Parikh, J.D. Hunn, E. McGucken, M.L. Swanson, C.W. White, R.A. Rudder, D.P. Malta, J.B. Posthill, R.J. Markunas// *Applied Physics Letters*. – 1992. – T. 61. – C.3124-3126.
 28. Olivero, P. Ion-beam-assisted lift-off technique for three-dimensional micromachining of freestanding single-crystal diamond/ P. Olivero, S. Rubanov, P. Reichart, B.C. Gibson, S.T. Huntington, J. Rabeau, A.D. Greentree, J. Salzman, D. Moore, D.N. Jamieson, S. Prawer// *Advanced Materials*. – 2005. – T. 17. – C.2427-2430.
 29. Liu, P. Dielectric breakdown threshold, two-photon absorption, and other optical damage mechanisms in diamond/ P. Liu, R. Yen, N. Bloembergen// *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1978. – T. 14. – C.574-576.
 30. Klein, C.A. Thresholds for dielectric breakdown in laser-irradiated diamond/ C.A. Klein, R. DeSalvo// *Applied Physics Letters*. – 1993. – T. 63. – C.1895-1897.
 31. Shimotsuma, Y. Three-dimensional nanostructuring of transparent materials by the femtosecond laser irradiation/ Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira, J. Qiu, P. G. Kazansky, K. Miura, K. Fujita, K. Hirao// *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. – 2006. – T. 1. – №3. – C.181-184
 32. Itoh, K. Ultrafast processes for bulk modification of transparent materials/ K. Itoh, W. Watanabe, S. Nolte, C.B. Schaffer // *MRS Bulletin*. – 2006. – T. 31. – C.620-625.
 33. LaFratta, C. N. Multiphoton fabrication/ C.N. LaFratta, J.T. Fourkas, T. Baldacchini, R.A. Farrer// *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – T. 46. – C.6238-6258.
 34. Gattass, R. R. Femtosecond laser micromachining in transparent materials/ R.R. Gattass, E. Mazur// *Nature Photonics*. – 2008. – T. 2. – C.219-225.

35. Osellame, R. Femtosecond laser microstructuring: an enabling tool for optofluidic lab-on-chips/ R. Osellame, H.J.W.M. Hoekstra, G. Cerullo, M. Pollnau// *Laser and Photonics Reviews*. – 2011. – T. 5. – C.442-463.
36. Chen, F. Optical waveguides in crystalline dielectric materials produced by femtosecond-laser micromachining/ F. Chen, J.R.V. de Aldana// *Laser and Photonics Reviews*. – 2014. – T. 8. – C.251-275.
37. Sugioka, K. Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing/ K. Sugioka, Y. Cheng// *Light: Science and Applications*. – 2014. – T. 3. – C.e149 (1-12).
38. Phillips, K. C. Ultrafast laser processing of materials: a review/ K.C. Phillips, H. H. Gandhi, E. Mazur, S.K. Sundaram// *Advances in Optics and Photonics*. – 2015. – T. 7. – C.684-712.
39. Beresna, M. Ultrafast laser direct writing and nanostructuring in transparent materials/ M. Beresna, M. Gecevičius, P.G. Kazansky// *Advances in Optics and Photonics*. – 2014. – T. 6. – C.293-339.
40. Stuart, B.C; Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics/ B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry// *Physical Review B*. – 1996. – T. 53. – C.1749-1761.
41. Taft, E.A. Optical Properties of Graphite/ E.A. Taft, H.R. Philipp// *Physical Review*. – 1965. – T. 138. – C.A197-A202.
42. Williams, M.W. Optical properties of glassy carbon from 0 to 82 eV/ M.W. Williams, E.T. Arakawa// *Journal of Applied Physics*. – 1972. – T. 43. – C.3460-3463
43. Shimizu, M. Periodic metallo-dielectric structure in diamond/ M. Shimizu, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, T. Yuasa, H. Homma, Y. Minowa, K. Tanaka, K. Miura, K. Hirao// *Optics Express*. – 2009. – T. 17. – C.46-54.
44. Caylar, B. Laser-processed three dimensional graphitic electrodes for diamond radiation detectors/ B. Caylar, M. Pomorski, P. Bergonzo// *Applied Physics Letters*. – 2013. – T. 103. – C.043504(043501-043503).
45. Lagomarsino, S. Three-dimensional diamond detectors: Charge collection efficiency of graphitic electrodes/ S. Lagomarsino, M. Bellini, C. Corsi, F. Gorelli, G. Parrini, M. Santoro, S. Sciortino// *Applied Physics Letters*. – 2013. – T. 103. – C.233507(233501-233504).
46. Courvoisier, A. Inscription of 3D waveguides in diamond using an ultrafast laser/ A. Courvoisier, M.J. Booth, P.S. Salter// *Applied Physics Letters*. – 2016. – T. 109. – C.031109(1-5).
47. Sotillo, B. Diamond photonics platform enabled by femtosecond laser writing/ B. Sotillo, V. Bharadwaj, J.P. Hadden, M. Sakakura, A. Chiappini, T.T. Fernandez, S. Longhi, O. Jedrkiewicz, Y. Shimotsuma, L. Criante, R. Osellame,

- G. Galzerano, M. Ferrari, K. Miura, R. Ramponi, P.E. Barclay, S.M. Eaton// *Scientific Reports*. – 2016. – T. 6. – C.35566(1-9).
48. Bharadwaj, V. Femtosecond laser written photonic and microfluidic circuits in diamond/ V. Bharadwaj, O. Jedrkiewicz, J.P. Hadden, B. Sotillo, M.R. Vázquez, P. Dentella, T.T. Fernandez, A. Chiappini, A.N. Giakoumaki, T. Le Phu, M. Bollani, M. Ferrari, R. Ramponi, P.E. Barclay, S.M. Eaton// *Journal of Physics: Photonics*. – 2019. – T. 1. – C.022001(1-22).
49. Bundy, F.P. Man-made diamonds/ F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf// *Nature*. – 1955. – T. 176. – C.51-55.
50. Berman, R. On the graphite - diamond equilibrium/ R. Berman, S.F. Simon// *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1955. – T. 59. – C.333-338.
51. Bundy, F.P. Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond/ F.P. Bundy, H.P. Bovenkerk, H.M. Strong, R.H. Wentorf// *The Journal of Chemical Physics*. – 1961. – T. 35. – C.383-391.
52. Bundy, F.P. Melting point of graphite at high pressure: heat of fusion/ F.P. Bundy// *Science*. – 1962. – T. 137. – C.1055-1057.
53. Bundy, F.P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus/ F.P. Bundy// *Science*. – 1962. – T. 137. – C.1057-1058.
54. Bundy, F.P. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994/ F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.U. Mao, A.F. Goncharov// *Carbon*. – 1996. – T. 34. – C.141-153.
55. Yang, C.C. Size-dependent temperature–pressure phase diagram of carbon/ C.C. Yang, S. Li// *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – T. 112. – C.1423-1426.
56. Wagman, D.D. The NBS tables of chemical thermodynamic properties selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units/ D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall// *Journal of Physical and Chemical References*. – 1982. – T.11. – C.83.
57. Friedel, G. A transformation of diamond at a high temperature/ G. Friedel, G. Ribaud// *Bull. Soc. Franc. Miner.* – 1924. – T. 47. – C.94–117.
58. Howes, V.R. The graphitization of diamond/ V.R. Howes// *Proceedings of the Physical Society*. – 1962. – T. 80. – C.648-662.
59. Seal, M. The effect of surface orientation on the graphitization of diamond/ M. Seal// *Physica Status Solidi (b)*. – 1963. – T. 3. – C.658-664.
60. Davies, G. Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure/ G. Davies, T. Evans// *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1972. – T. 328. – C.413-427.

61. Fedoseev, D.V. Surface graphitization of diamond at high temperatures/ D.V. Fedoseev, S.P. Vnukov, V.L. Bukhovets, B.A. Anikin// Surface and Coatings Technology. – 1986. – T. 28. – C.207-214.
62. Butenko, Y.V. Kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at “low” temperatures/ Y.V. Butenko, V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, V.N. Kolomiichuk, S.V. Stankus, R.A. Khairulin, B. Segall// Journal of Applied Physics. – 2000. – T. 88. – C.4380-4388.
63. De Vita, A. A microscopic model for surface-induced diamond-to-graphite transitions/ A. De Vita, G. Galli, A. Canning, R. Car// Nature. – 1996. – T. 379. – C.523-526.
64. Jungnickel, G. Graphitization effects on diamond surfaces and the diamond/graphite interface/ G. Jungnickel, D. Porezag, T. Frauenheim, M.I. Heggie, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, J.C. Angus// Physica Status Solidi (a). – 1996. – T. 154. – C.109-125.
65. Evans, T. Etching of diamond surfaces with gases/ T. Evans, D.H. Sauter// The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical, Experimental and Applied Physics. – 1961. – T. 6. – C.429-440.
66. Khmel'nitsky, R.A. Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure/ R.A. Khmel'nitsky, A.A. Gippius// Phase Transitions. – 2014. – T. 87. – C.175-192.
67. Grenville-Wells, H.J. The graphitization of diamond and the nature of cliftonite/ H.J. Grenville-Wells// Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society. – 1952. – T. 29. – C.803-816.
68. Evans, T. A study of the transformation of diamond to graphite/ T. Evans, P.F. James// Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1964. – T. 277. – C.260-269.
69. Bundy, F.P. Melting of graphite at very high pressure/ F.P. Bundy// The Journal of Chemical Physics. – 1963. – T. 38. – C.618-630.
70. Bundy, F.P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus/ F.P. Bundy// The Journal of Chemical Physics. – 1963. – T. 38. – C.631-643.
71. Vavilov, V.S. On structural transitions in ion-implanted diamond/ V.S. Vavilov, V.V. Krasnopevtsev, Y.V. Miljutin, A.E. Gorodetsky, A.P. Zakharov// Radiation Effects. – 1974. – T. 22. – C.141-143.
72. Hauser, J.J. Hard conducting implanted diamond layers/ J.J. Hauser, J.R. Patel, J.W. Rodgers// Applied Physics Letters. – 1977. – T. 30. – C.129-130.
73. Hauser, J.J. Hopping conductivity in C-implanted amorphous diamond, or how to ruin a perfectly good diamond/ J.J. Hauser, J.R. Patel// Solid State Communications. – 1976. – T. 18. – C.789-790.

74. Mott, N.F. Conduction in non-crystalline materials/ N.F. Mott// The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. – 1969. – T. 19. – C.835-852.
75. Praver, S. Ion implantation of diamond and diamond films/ S. Praver// Diamond and Related Materials. – 1995. – T. 4. – C.862-872.
76. Praver, S. Ion-beam-induced transformation of diamond/ S. Praver, R. Kalish// Physical Review B. – 1995. – T. 51. – C.15711-15722.
77. Kalish, R. The nature of damage in ion-implanted and annealed diamond/ R. Kalish, A. Reznik, K.W. Nugent, S. Praver// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1999. – T. 148. – C.626-633.
78. Prins, J.F. Ion-implanted structures and doped layers in diamond/ J.F. Prins// Materials Science Reports. – 1992. – T. 7. – C.275-364.
79. Hoffman, A. Structural transformation of diamond induced by 1-keV Ar-ion irradiation as studied by Auger and secondary-electron spectroscopies and total-secondary-electron-yield measurements/ A. Hoffman, S. Praver, R. Kalish// Physical Review B. – 1992. – T. 45. – C.12736-12745.
80. Uzan-Saguy, C. Damage threshold for ion-beam induced graphitization of diamond/ C. Uzan-Saguy, C. Cytermann, R. Brenner, V. Richter, M. Shaanan, R. Kalish// Applied Physics Letters. – 1995. – T. 67. – C.1194-1196.
81. Prins, J.F. Onset of hopping conduction in carbon-ion-implanted diamond/ J.F. Prins// Physical Review B. – 1985. – T. 31. – C.2472-2478.
82. Nelson, R.S. Diamond synthesis: internal growth during C⁺ ion implantation/ R.S. Nelson, J.A. Hudson, D.J. Mazey, R.C. Piller, P.B. Hirsch// Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. – 1983. – T. 386. – C.211-222.
83. Beveren, L.H.W. Optical and electronic properties of sub-surface conducting layers in diamond created by MeV B-implantation at elevated temperatures/ L.H.W. Beveren, R. Liu, H. Bowers, K. Ganesan, B.C. Johnson, J.C. McCallum, S. Praver// Journal of Applied Physics. – 2016. – T. 119. – C.223902(1-7).
84. Olivero, P. Direct fabrication of three-dimensional buried conductive channels in single crystal diamond with ion microbeam induced graphitization/ P. Olivero, G. Amato, F. Bellotti, O. Budnyk, E. Colombo, M. Jakšić, C. Manfredotti, Ž. Pastuović, F. Picollo, N. Skukan, M. Vannoni, E. Vittone// Diamond and Related Materials. – 2009. – T. 18. – C.870-876.
85. Picollo, F. Fabrication and electrical characterization of three-dimensional graphitic microchannels in single crystal diamond/ F. Picollo, D.G. Monticone, P. Olivero, B.A. Fairchild, S. Rubanov, S. Praver, E. Vittone// New Journal of Physics. – 2012. – T. 14. – C.053011(1-19).

86. Orwa, J.O. Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond/ J.O. Orwa, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, S. Praver// *Physical Review B*. – 2000. – T. 62. – C.5461-5472.
87. Olivero, P. Characterization of three-dimensional microstructures in single-crystal diamond/ P. Olivero, S. Rubanov, P. Reichart, B.C. Gibson, S.T. Huntington, J.R. Rabeau, A.D. Greentree, J. Salzman, D. Moore, D.N. Jamieson, S. Praver// *Diamond and Related Materials*. – 2006. – T. 15. – C.1614-1621.
88. Olivero, P. Direct fabrication of three-dimensional buried conductive channels in single crystal diamond with ion microbeam induced graphitization/ P. Olivero, G. Amato, F. Bellotti, O. Budnyk, E. Colombo, M. Jakšić, C. Manfredotti, Ž. Pastuović, F. Picollo, N. Skukan, M. Vannoni, E. Vittone// *Diamond and Related Materials*. – 2009. – T. 18. – C.870-876.
89. Gippius, A.A. Formation and characterization of graphitized layers in ion-implanted diamond/ A.A. Gippius, R.A. Khmelnskiy, V.A. Dravin, S.D. Tkachenko// *Diamond and Related Materials*. – 1999. – T. 8. – C.1631-1634.
90. Reznik, A. Kinetics of the conversion of broken diamond sp^3 bonds to graphitic sp^2 bonds/ A. Reznik, V. Richter, R. Kalish// *Physical Review B*. – 1997. – T. 56. – C.7930-7934.
91. Picollo, F. Development and characterization of a diamond-insulated graphitic multi electrode array realized with ion beam lithography/ F. Picollo, A. Battiato, E. Carbone, L. Croin, E. Enrico, J. Forneris, S. Gosso, P. Olivero, A. Pasquarelli, V. Carabelli// *Sensors*. – 2015. – T. 15. – C.515-528.
92. Collier, L. J. The variation with temperature of the electrical resistance of carbon and graphite between 0°C and 900°C/ L. J. Collier, W.S. Stiles, G.A. Taylor// *Proceedings of the Physical Society*. – 1939. – T. 51. – C.147-152.
93. Powell, R. W. The thermal and electrical conductivities of carbon and graphite to high temperatures/ R. W. Powell, F. H. Schofield// *Proceedings of Physical Society*. – 1939. – T. 51. – C.153–172
94. Rubanov, S. Structural transformation of implanted diamond layers during high temperature annealing/ S. Rubanov, B.A. Fairchild, A. Suvorova, P. Olivero, S. Praver// *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2015. – T. 365. – C.50-54.
95. Praver, S. Investigation of carbon near the graphite-diamond-liquid triple point/ S. Praver, D.N. Jamieson, R. Kalish// *Physical Review Letters*. – 1992. – T. 69. – C.2991-2994.
96. Kononenko, V.V. Laser-induced phase transitions in ion-implanted diamond/ V.V. Kononenko, S.M. Pimenov, T.V. Kononenko, V.I. Konov, P. Fischer, V. Romano, H.P. Weber, A.V. Khomich, R.A. Khmelnskiy// *Diamond and Related Materials*. – 2003. – T. 12. – C.277-282

97. Khomich, A.V. Comparison of laser and thermal annealing of diamonds implanted with deuterium/ A.V. Khomich, R.A. Khmel'nitskiy, V.V. Kononenko, E.V. Zavedeev, S.M. Pimenov, V.G. Ralchenko, V.I. Konov// *Vacuum*. – 2005. – Т. 78. – С.577-582.
98. Picollo, F. Effects of high-power laser irradiation on sub-superficial graphitic layers in single-crystal diamond/ F. Picollo, S. Rubanov, C. Tomba, A. Battiato, E. Enrico, A. Perrat-Mabilon, C. Peaucelle, T.N. Tran Thi, L. Boarino, E. Gheeraert, P. Olivero// *Acta Materialia*. – 2016. – Т. 103. – С.665-671.
99. Picollo, F. Fabrication of monolithic microfluidic channels in diamond with ion beam lithography/ F. Picollo, A. Battiato, L. Boarino, S. Ditalia Tchernij, E. Enrico, J. Forneris, A. Gilardino, M. Jakšić, F. Sardi, N. Skukan, A. Tengattini, P. Olivero, A. Re, E. Vittono// *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2017. – Т. 404. – С.193-197.
100. Fu, J. Fabrication of capacitive pressure sensor using single crystal diamond cantilever beam/ J. Fu, T. Zhu, Y. Liang, Z. Liu, R. Wang, X. Zhang, H.-X. Wang// *Scientific Reports*. – 2019. – Т. 9. – С.4699(1-6).
101. Whiteman, P. Laser-induced damage in natural white diamond/ P. Whiteman, G.W. Wilson// *Nature*. – 1965. – Т. 208. – С.66-67.
102. Bradley, D.J. Laser-induced damage in diamond/ D.J. Bradley, M. Engwell, H. Komatsu// *Nature*. – 1965. – Т. 208. – С.1081-1082
103. Rothschild, M. Excimer laser etching of diamond and hard carbon films by direct writing and optical projection/ M. Rothschild, C. Arnone, D.J. Ehrlich// *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*. – 1986. – Т. 4. – С.310-314.
104. Агеев, В.П. Взаимодействие лазерного излучения с алмазными пленками/ В.П. Агеев, Л.Л. Буйлов, В.И. Конов, А.В. Кузмичев, С.М. Пименов, А.М. Прохоров, В.Г. Ральченко, Б. В. Спицын, Н.И. Чаплиев// *Доклады АН СССР*. – 1988. – Т. 303. – С.598-601.
105. Pimenov, S.M. UV laser processing of diamond films: effects of irradiation conditions on the properties of laser-treated diamond film surfaces/ S.M. Pimenov, A.A. Smolin, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, S.V. Likhanski, I.A. Veselovski, G.A. Sokolina, S.V. Bantsekov, B.V. Spitsyn// *Diamond and Related Materials*. – 1993. – Т. 2. – С.291-297.
106. Kononenko, T.V. Ablation of CVD diamond with nanosecond laser pulses of UV-IR range/ T.V. Kononenko, V.G. Ralchenko, I.I. Vlasov, S.V. Garnov, V.I. Konov// *Diamond and Related Materials*. – 1998. – Т. 7. – С.1623-1627
107. Zhang, J.M. Optical transmission of graphite and potassium graphite intercalation compounds/ J.M. Zhang, P.C. Eklund// *Journal of Material Research*. – 1987. – Т. 2. – С.858-863.

108. Chan, S.S.M. The effect of excimer laser etching on thin film diamond/ S.S.M. Chan, M.D. Whitfield, R.B. Jackman, G. Arthur, F. Goodall, R.A. Lawes// *Semiconductor Science and Technology*. – 2003. – T. 18. – C.S47-S58.
109. Wu, Q. Raman investigation of amorphous carbon in diamond film treated by laser/ Q. Wu, L. Yu, Y. Ma, Y. Liao, R. Fang, L. Zhang, X. Chen, K. Wang// *Journal of Applied Physics*. – 2003. – T. 93. – C.94-100
110. Ferrari, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon/ A.C. Ferrari, J. Robertson// *Physical Review B*. – 2000. – T. 61. – C.14095-14107
111. Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond/ A.C. Ferrari, J. Robertson// *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2004. – T. 362. – C.2477-2512.
112. Geis, M.W. Electrical, crystallographic, and optical properties of ArF laser modified diamond surfaces/ M.W. Geis, M. Rothschild, R.R. Kunz, R.L. Aggarwal, K.F. Wall, C.D. Parker, K.A. McIntosh, N.N. Efremow, J.J. Zayhowski, D.J. Ehrlich, J.E. Butler// *Applied Physics Letters*. – 1989. – T. 55. – C.2295-2297.
113. Bögli, U. Smoothing of diamond films with an ArF laser/ U. Bögli, A. Blatter, S.M. Pimenov, A.A. Smolin, V.I. Konov// *Diamond and Related Materials*. – 1992. – T. 1. – C.782-788.
114. Nistor, L.C. Direct observation of laser-induced crystallization of a-C:H films/ L.C. Nistor, J. Van-Landuyt, V.G. Ralchenko, T.V. Kononenko, E. Obraztsova, V.E. Strel'nitskiy// *Applied Physics A*. – 1994. – T. 58. – C.137-144
115. Rehman, Z.U. Structural transformation of monocrystalline diamond driven by ultrashort laser pulses/ Z.U. Rehman, K.A. Janulewicz// *Diamond and Related Materials*. – 2016. – T. 70. – C.194-200
116. Kononenko, V.V. Highly oriented graphite produced by femtosecond laser on diamond/ V.V. Kononenko, A.A. Khomich, A.V. Khomich, R.A. Khmel'nitskii, V.M. Gololobov, M.S. Komlenok, A.S. Orekhov, A.S. Orekhov, V.I. Konov// *Applied Physics Letters*. – 2019. – T. 114. – C.251903(1-5).
117. Кононенко, В.В. Влияние длительности импульса на графитизацию алмаза в процессе лазерной абляции/ В.В. Кононенко, Т.В. Кононенко, С.М. Пименов, М.Н. Синявский, В.И. Конов, Ф. Даусингер// *Квантовая Электроника*. – 2005. – Т. 35. – №3. – С.252-256
118. Komlenok, M.S. Effect of grain orientation on properties of diamond/graphite metasurface fabricated by laser direct-write/ M.S. Komlenok, M.A. Dezhkina, A.A. Khomich, A.S. Orekhov, V.G. Ralchenko, S.G. Tikhodeev, V.I. Konov// *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – T. 1092. – C.012061(1-4).

119. Komlenok, M.S. Measuring the local thickness of laser-induced graphitized layer on diamond surface by raman spectroscopy/ M.S. Komlenok, M.A. Dezhkina, A.A. Khomich, A.S. Orekhov, A.S. Orekhov, V.I. Konov// *Physica Status Solidi (b)*. – 2019. – Т. 256. – С.1800686(1-4).
120. Кононенко, В.В. Фотоиндуцированное лазерное травление алмазной поверхности/ В.В. Кононенко, М.С. Комленок, С.М. Пименов, В.И. Конов// *Квантовая электроника*. – 2007. – Т. 37. – №11. – С.1043–1046
121. Mildren, R.P. Characteristics of 2-photon ultraviolet laser etching of diamond/ R.P. Mildren, J.E. Downes, J.D. Brown, B.F. Johnston, E. Granados, D.J. Spence, A. Lehmann, L. Weston, A. Bramble// *Optical Materials Express*. – 2011. – Т. 1. – С.576-585
122. Kononenko, V.V. Nonlinear photooxidation of diamond surface exposed to femtosecond laser pulses/ V.V. Kononenko, V.M. Gololobov, M.S. Komlenok, V.I. Konov// *Laser Physics Letters*. – 2015. – Т. 12. – С.096101(1-6).
123. Т.В. Кононенко, Влияние поглощающего покрытия на абляцию алмаза ИК лазерными импульсами/ Т.В. Кононенко, П.А. Пивоваров, А.А. Хомич, Р.А. Хмельницкий, В.И. Конов// *Квантовая электроника*. – 2018. – Т. 48. – С.244-250
124. Kononenko, T. Processing of polycrystalline diamond surface by IR laser pulses without interior damage/ T. Kononenko, P. Pivovarov, A. Khomich, R. Khmelnitsky, V. Plotnichenko, V. Konov// *Optics and Laser Technology*. – 2019. – Т. 117. – С.87-93
125. Wu, M. The influence of the ionization regime on femtosecond laser beam machining mono-crystalline diamond/ M. Wu, B. Guo, Q. Zhao, P. He, Z. Zeng, J. Zang// *Optics & Laser Technology*. – 2018. – Т. 106. – С.34-39.
126. Van Stryland, E.W. Pulse-width and focal-volume dependence of laser-induced breakdown/ E.W. Van Stryland, M.J. Soileau, A.L. Smirl, W.E. Williams// *Physical Review B*. – 1981. – Т. 23. – С.2144-2151.
127. Stuart, B.C. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics/ B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry// *Physical Review B*. – 1996. – Т. 53. – С.1749-1761.
128. Tien, A.-C. Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration/ A.-C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, G. Mourou// *Physical Review Letters*. – 1999. – Т. 82. – С.3883-3886.
129. Schaffer, C.B. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses/ C.B. Schaffer, A. Brodeur, E. Mazur// *Measurement Science and Technology*. – 2001. – Т. 12. – С.1784-1794.

130. Klein, C. Laser-induced damage to diamond: dielectric breakdown and BHG scaling/ C. Klein// *Laser Induced Damage in Optical Materials*, 1994, Boulder, USA. –Proceedings SPIE. – 1995. – T. 2428.
131. Chiang, A.C. Laser-induced damage threshold at chemical vapor deposition–grown diamond surfaces for 200-ps CO₂ laser pulses/ A.C. Chiang, Y.Y. Lin, Y.C. Huang, M. Babzien// *Optics Letters*. – 2002. – T. 27. – C.164-166.
132. Kononenko, V.V. Laser-induced structure transformations of diamonds/ V.V. Kononenko, T.V. Kononenko, S.M. Pimenov, V.I. Konov, P. Fischer, V. Romano, H. P. Weber, A. V. Khomich, R. A. Khmelnitskiy, V. N. Strekalov// *Laser Processing of Advanced Materials and Laser Microtechnologies*, 2002, Moscow. –Proceedings SPIE. – 2003. – T. 5121.
133. Merkle, L.D. Laser-induced bulk damage in SiO₂ at 1.064, 0.532, and 0.355 μm/ L.D. Merkle, N. Koumvakalis, M. Bass// *Journal of Applied Physics*. – 1984. – T. 55. – C.772-775.
134. Ashkenasi, D. Single and multiple ultrashort laser pulse ablation threshold of Al₂O₃ (corundum) at different etch phases/ D. Ashkenasi, R. Stoian, A. Rosenfeld// *Applied Surface Science*. – 2000. – T.154–155. – C.40-46.
135. Rosenfeld, A. Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation/ A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, D. Ashkenasi// *Applied Physics A*. – 1999. – T. 69. – C.S373-S376.
136. Chmel', A. Cumulative effect in laser-induced damage of optical glasses: A review/ A. Chmel'// *Glass Physics and Chemistry*. – 2000. – T. 26. – C.49-58
137. Liu, Y. Fabrication of nitrogen vacancy color centers by femtosecond pulse laser illumination/ Y. Liu, G. Chen, M. Song, X. Ci, B. Wu, E. Wu, H. Zeng// *Optics Express*. – 2013. – T. 21. – C.12843-12848.
138. Chen, Y.-C. Laser writing of coherent colour centres in diamond/ Y.-C. Chen, P.S. Salter, S. Knauer, L. Weng, A.C. Frangeskou, C.J. Stephen, S.N. Ishmael, P.R. Dolan, S. Johnson, B.L. Green, G.W. Morley, M.E. Newton, J.G. Rarity, M.J. Booth, J.M. Smith// *Nature Photonics*. – 2017. – T. 11. – C.77-80.
139. Hadden, J.P. Integrated waveguides and deterministically positioned nitrogen vacancy centers in diamond created by femtosecond laser writing/ J.P. Hadden, V. Bharadwaj, B. Sotillo, S. Rampini, R. Osellame, J.D. Witmer, H. Jayakumar, T.T. Fernandez, A. Chiappini, C. Armellini, M. Ferrari, R. Ramponi, P.E. Barclay, S.M. Eaton// *Optics Letters*. – 2018. – T. 43. – C.3586-3589.
140. Kononenko, V.V. Photoinduced graphitization of diamond/ V.V. Kononenko, V.M. Gololobov, T.V. Kononenko, V.I. Konov// *Laser Physics Letters*. – 2014. – T.12. – C.016101(1-5).
141. Kononenko, V.V. Propagation and absorption of high-intensity femtosecond laser radiation in diamond/ V.V. Kononenko, V.I. Konov, V.M. Gololobov, E.V. Zavedeev// *Quantum Electronics*. – 2014. – T. 44. – C.1099-1103.

142. Kononenko, V.V. Observation of fs laser-induced heat dissipation in diamond bulk/ V.V. Kononenko, E.V. Zavedeev, M.I. Latushko, V.I. Konov// *Laser Physics Letters*. – 2013. – T. 10. – C.036003(1-6).
143. Kudryashov, S.I. Femtosecond laser damage in diamond and its modeling/ S.I. Kudryashov// *Boulder Damage Symposium XXXVII: Annual Symposium on Optical Materials for High Power Lasers, 2005, Boulder, USA*. –Proceedings SPIE. – 2005. – T. 5991. – C. 59910V-1-59910V-18.
144. Sundaram, S.K. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses/ S.K. Sundaram, E. Mazur// *Nature Materials*. – 2002. – T. 1. – C.217-224.
145. Stampfli, P. Theory for the instability of the diamond structure of Si, Ge, and C induced by a dense electron-hole plasma/ P. Stampfli, K.H. Bennemann// *Physical Review B*. – 1990. – T. 42. – C.7163-7173.
146. Jeschke, H.O. Microscopic analysis of the laser-induced femtosecond graphitization of diamond/ H.O. Jeschke, M.E. Garcia, K.H. Bennemann// *Physical Review B*. – 1999. – T. 60. – C.R3701-R3704
147. Jeschke, H.O. Theory for laser-induced ultrafast phase transitions in carbon/ H.O. Jeschke, M.E. Garcia, K.H. Bennemann// *Applied Physics A*. – 1999. – T. 69. – C.S49-S53.
148. Wang, C.Z. Atomistic simulation of laser ablation of diamond and silicon (111) surface/ C.Z. Wang, K.M. Ho// *Surface Review and Letters*. – 1999. – T. 06. – C.1025-1030
149. Wang, C.Z. Laser-induced graphitization on a diamond (111) surface/ C.Z. Wang, K.M. Ho, M.D. Shirk, P.A. Molian// *Physical Review Letters*. – 2000. – T. 85. – C.4092-4095.
150. Jeschke, H.O. Theoretical description of the ultrafast ablation of diamond and graphite: dependence of thresholds on pulse duration/ H.O. Jeschke, M.E. Garcia// *Applied Surface Science*. – 2002. – T. 197-198. – C.107-113.
151. Strelakov, V.N. Early stages of laser graphitization of diamond/ V.N. Strelakov, V.I. Konov, V.V. Kononenko, S.M. Pimenov// *Applied Physics A*. – 2003. – T. 76. – C.603-607
152. Medvedev, N. Nonthermal phase transitions in semiconductors induced by a femtosecond extreme ultraviolet laser pulse/ N. Medvedev, H.O. Jeschke, B. Ziaja// *New Journal of Physics*. – 2013. – T. 15. – C.015016(1-22).
153. Medvedev, N. Modeling of nonthermal solid-to-solid phase transition in diamond irradiated with femtosecond x-ray FEL pulse/ N. Medvedev, V. Tkachenko, B. Ziaja// *Contributions to Plasma Physics*. – 2015. – T. 55. – C.12-34.

154. Medvedev, N. Nonthermal graphitization of diamond induced by a femtosecond x-ray laser pulse/ N. Medvedev, H.O. Jeschke, B. Ziaja// *Physical Review B*. – 2013. – T. 88. – C.224304(1-10).
155. Tavella, F. Soft x-ray induced femtosecond solid-to-solid phase transition/ F. Tavella, H. Höppner, V. Tkachenko, N. Medvedev, F. Capotondi, T. Golz, Y. Kai, M. Manfredda, E. Pedersoli, M.J. Prandolini, N. Stojanovic, T. Tanikawa, U. Teubner, S. Toleikis, B. Ziaja// *High Energy Density Physics*. – 2017. – T. 24. – C.22-27.
156. Török, P. Electromagnetic diffraction of light focused through a planar interface between materials of mismatched refractive indices: an integral representation/ P. Török, P. Varga, Z. Laczik, G.R. Booker// *Journal of the Optical Society of America A*. – 1995. – T. 12. – C.325-332.
157. Wiersma, S.H. Comparison of different theories for focusing through a plane interface/ S.H. Wiersma, P. Török, T.D. Visser, P. Varga// *Journal of the Optical Society of America A*. – 1997. – T. 14. – C.1482-1490.
158. Marcinkevičius, A. Effect of refractive index-mismatch on laser microfabrication in silica glass/ A. Marcinkevičius, V. Mizeikis, S. Juodkazis, S. Matsuo, H. Misawa// *Applied Physics A*. – 2003. – T. 76. – C.257-260.
159. Simmonds, R.D. Three dimensional laser microfabrication in diamond using a dual adaptive optics system/ R.D. Simmonds, P.S. Salter, A. Jesacher, M.J. Booth// *Optics Express*. – 2011. – T. 19. – C.24122-24128.
160. Fibich, G. Critical power for self-focusing in bulk media and in hollow waveguides/ G. Fibich, A.L. Gaeta // *Optics Letters*. – 2000. – T. 25. – C.335-337.
161. Mildren, R.P. Intrinsic Optical Properties of Diamond/ R.P. Mildren// *Optical Engineering of Diamond/ под общ. ред. R.Mildren, J.Rabeau, New York: Wiley, 2013. – C.1-34.*
162. Couairon, A. Femtosecond filamentation in transparent media/ A. Couairon, A. Mysyrowicz// *Physics Reports*. – 2007. – T. 441. – C.47-189.
163. Bunkin, F.V. Laser spark in the "slow combustion" regime/ F.V. Bunkin, V.I. Konov, A.M. Prokhorov, V.B. Fedorov// *JETP Lett*. – 1969. – T. 9. – C.371-375.
164. Oh, A. A novel detector with graphitic electrodes in CVD diamond/ A. Oh, B. Caylar, M. Pomorski, T. Wengler// *Diamond and Related Materials*. – 2013. – T. 38. – C.9-13.
165. Lagomarsino, S. Polycrystalline diamond detectors with three-dimensional electrodes/ S. Lagomarsino, M. Bellini, M. Brianzi, R. Carzino, V. Cindro, C. Corsi, A. Morozzi, D. Passeri, S. Sciortino, L. Servoli// *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. – 2015. – T. 796. – C.42-46.

166. Lagomarsino, S. Radiation hardness of three-dimensional polycrystalline diamond detectors/ S. Lagomarsino, M. Bellini, C. Corsi, V. Cindro, K. Kanxheri, A. Morozzi, D. Passeri, L. Servoli, C.J. Schmidt, S. Sciortino// *Applied Physics Letters*. – 2015. – T. 106. – C.193509.
167. Forcolin, G.T. Study of a 3D diamond detector with photon and proton micro-beams/ G.T. Forcolin, V. Grilj, B. Hamilton, L. Li, M. McGowan, S.A. Murphy, A. Oh, N. Skukan, D. Whitehead, A. Zadoroshnyj// *Diamond and Related Materials*. – 2016. – T. 65. – C.75-82
168. Murphy, S.A. Laser processing in 3D diamond detectors/ S.A. Murphy, M. Booth, L. Li, A. Oh, P. Salter, B. Sun, D. Whitehead, A. Zadoroshnyj// *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. – 2017. – T. 845. – C.136-138.
169. Ionin, A.A. Bulk femtosecond laser marking of natural diamonds/ A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, K.E. Mikhin, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn// *Laser Physics*. – 2010. – T.20. – C.1778-1782.
170. Sun, B. High conductivity micro-wires in diamond following arbitrary paths/ B. Sun, P.S. Salter, M.J. Booth// *Applied Physics Letters*. – 2014. – T. 105. – C.231101-231104.
171. Sotillo, B. Visible to infrared diamond photonics enabled by focused femtosecond laser pulses/ B. Sotillo, V. Bharadwaj, J.P. Hadden, S. Rampini, A. Chiappini, T.T. Fernandez, C. Armellini, A. Serpengüzel, M. Ferrari, P.E. Barclay, R. Ramponi, S.M. Eaton// *Micromachines*. – 2017. – T. 8. – C.60(1-10).
172. Hadden, J.P. Integrated waveguides and deterministically positioned nitrogen vacancy centers in diamond created by femtosecond laser writing/ J.P. Hadden, V. Bharadwaj, B. Sotillo, S. Rampini, R. Osellame, J.D. Witmer, H. Jayakumar, T.T. Fernandez, A. Chiappini, C. Armellini, M. Ferrari, R. Ramponi, P.E. Barclay, S.M. Eaton// *Optics Letters*. – 2018. – T. 43. – C.3586-3589.
173. Pimenov, S. Picosecond-laser-induced structural modifications in the bulk of single-crystal diamond/ S. Pimenov, I. Vlasov, A. Khomich, B. Neuenschwander, M. Muralt, V. Romano// *Applied Physics A*. – 2011. – T. 105. – C.673-677
174. Telling, R.H. Theoretical strength and cleavage of diamond/ R.H. Telling, C.J. Pickard, M.C. Payne, J.E. Field// *Physical Review Letters*. – 2000. – T. 84. – C.5160-5163.
175. Pimenov, S. Effect of crystal orientation on picosecond-laser bulk microstructuring and Raman lasing in diamond/ S. Pimenov, B. Neuenschwander, B. Jäggi, V. Romano// *Applied Physics A*. – 2014. – T. 114. – C.1309-1319.

176. Ager, J.W. Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition/ J.W. Ager, M. D. Drory// *Physical Review B*. – 1993. – T. 48. – C.2601-2607.
177. Olson, D.S. Tensile strength of synthetic chemical-vapor-deposited diamond/ D. S. Olson, G. J. Reynolds, G. F. Virshup, F. I. Friedlander, B. G. James, L. D. Partain// *Journal of Applied Physics*. – 1995. – T. 78. – C.5177-5179.
178. Akahama, Y. High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250GPa: Method for pressure determination in the multimegabar pressure range/ Y. Akahama, H. Kawamura// *Journal of Applied Physics*. – 2004. – T. 96. – C. 3748-3751.
179. Lagomarsino, S. Electrical and Raman-imaging characterization of laser-made electrodes for 3D diamond detectors/ S. Lagomarsino, M. Bellini, C. Corsi, S. Fanetti, F. Gorelli, I. Lontos, G. Parrini, M. Santoro, S. Sciortino// *Diamond and Related Materials*. – 2014. – T. 43. – C.23-28.
180. Pimenov, S. Metastable carbon allotropes in picosecond-laser-modified diamond/ S. Pimenov, A. Khomich, I. Vlasov, E. Zavedeev, A. Khomich, B. Neuenschwander, B. Jäggi, V. Romano// *Applied Physics A*. – 2014. – T. 116. – C.545-554
181. Paz, I.L. Study of electrode fabrication in diamond with a femto-second laser/ I.L. Paz, O. Allegre, Z. Li, A. Oh, A. Porter, D. Whitehead// *Physica Status Solidi (a)*. – 2019. – T. 216. – C.1900236.
182. Matthews, M.J. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials/ M.J. Matthews, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M. Endo// *Physical Review B*. – 1999. – T. 59. – C.R6585-R6588.
183. López-Ríos, T. Polyacetylene in diamond films evidenced by surface enhanced Raman scattering/ T. López-Ríos, É. Sandré, S. Leclercq, É. Sauvain// *Physical Review Letters*. – 1996. – T. 76. – C.4935-4938.
184. Praver, S. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond/ S. Praver, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, J.O. Orwa, L.A. Bursill, J.L. Peng// *Chemical Physics Letters*. – 2000. – T. 332. – C.93-97.
185. Roy, D. Ag nanoparticle induced surface enhanced Raman spectroscopy of chemical vapor deposition diamond thin films prepared by hot filament chemical vapor deposition/ D. Roy, Z.H. Barber, T.W. Clyne// *Journal of Applied Physics*. – 2002. – T. 91. – C.6085-6088.
186. Orwa, J.O. Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond/ J.O. Orwa, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, S. Praver// *Physical Review B*. – 2000. – T. 62. – C.5461-5472.
187. Nemanich, R.J. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films/ R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, R.E.

- Shroder// *Journal of Vacuum Science and Technology A.* – 1988. – T. 6. – C.1783-1787.
188. Pavone, P. Ab initio lattice dynamics of diamond/ P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, D. Strauch, W. Windl, P. Giannozzi, S. Baroni// *Physical Review B.* – 1993. – T.48. – C.3156-3163
189. Flores-Livas, J. A. Raman activity of sp^3 carbon allotropes under pressure: a density functional theory study/ J. A. Flores-Livas, L. Lehtovaara, M. Amsler, S. Goedecker, S. Pailhès, S. Botti, A. San Miguel, and M. A. L. Marques// *Physical Review B.* – 2012. – T. 85. – C.155428.
190. Yang, J.-A. Novel electron-phonon relaxation pathway in graphite revealed by time-resolved Raman scattering and angle-resolved photoemission spectroscopy/ J.-A. Yang, S. Parham, D. Dessau, D. Reznik// *Scientific Reports.* – 2017. – T. 7. – C.40876(1-7).
191. Nepsha, V.I. Thermal measurement techniques // *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films* / под общ. ред. M Prelas, G Popovici, L K Bigelow. – New York: CRC Press, 1997. – C.151.
192. Vandersande, J.W. Thermal conductivity of natural type IIa diamond between 500K and 1250K/ J.W. Vandersande, C.B. Vining, A. Zoltan// *Proceedings of the 2nd International Symposium on Diamond Materials.* – Pennington: The Electrochemical Society. – 1992. –C.443.
193. Spence, G.B. Survey and analytical representation of the measurement of the specific heat of graphite/ G.B. Spence// *Air Force Materials Laboratory Report, WADD TR 61-72.* – 1963. – T. XL1. –
URL:<http://contrails.iit.edu/reports/AD0427316>
194. Minges, M.L. Evaluation of selected refractories as high temperature thermophysical property calibration materials/ M.L. Minges// *International Journal of Heat and Mass Transfer.* – 1974. – T. 17. – C.1365-1382.
195. Williams, M.W. Optical properties of glassy carbon from 0 to 82 eV/ M.W. Williams, E.T. Arakawa// *Journal of Applied Physics.* – 1972. – T. 43. – C.3460-3463.
196. Bloembergen, N. Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics/ N. Bloembergen// *Applied Optics.* – 1973. – T. 12. – C.661-664.
197. Malyutin, A. Picosecond 2D studies of CVD diamond film damage and graphitization/ A. Malyutin, S. Garnov, S. Pimenov, O. Tsarkova, V. Konov// *ALT'02 International Conference on Advanced laser Technologies, 2002, Adelboden, Switzerland.* –Proceedings SPIE. – 2003. – T. 5147.
198. Tapper, R.J. Diamond detectors in particle physics/ R.J. Tapper// *Reports on Progress in Physics.* – 2000. – T. 63. – C.1273-1316.

199. Girolami, M. Diamond detectors for UV and X-ray source imaging/ M. Girolami, P. Allegrini, G. Conte, S. Salvatori, D.M. Trucchi, V. Ralchenko, IEEE Electron Device Letters. – 2012. – T. 33. – C.224-226.
200. Adams, W. Radiation hard diamond sensors for future tracking applications/ W. Adam, W. de Boer, E. Borch, M. Bruzzi, C. Colledani, et al.// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2006. – T. 565. – C.278-283.
201. Pomorski, M. Development of single-crystal CVD-diamond detectors for spectroscopy and timing/ M. Pomorski, E. Berdermann, A. Caragheorghopol, M. Ciobanu, M. Kiš, A. Martemiyarov, C. Nebel, P. Moritz// Physica Status Solidi A. – 2006. – T. 203. – C.3152-3160.
202. Parker, S.I. 3D — A proposed new architecture for solid-state radiation detectors/ S.I. Parker, C.J. Kenney, J. Segal// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. – 1997. – T. 395. – C.328-343.
203. Zhao, S. Characterization of the electrical properties of polycrystalline diamond films: Ph.D. dissertation thesis/ S. Zhao; Ohio State University. – Ohio, 1994. – 197c.
URL: https://etd.ohiolink.edu/apexprod/rws_olink/r/1501/10?clear=10&p10_accession_num=osu1394810346.
204. Pimenov, S.M. Picosecond-laser bulk modification induced enhancement of nitrogen-vacancy luminescence in diamond/ S.M. Pimenov, A.A. Khomich, B. Neuenschwander, B. Jäggi, V. Romano// Journal of the Optical Society of America B. – 2016. – T. 33. – C.B49-B55.
205. Auston, D.H. Picosecond photoconducting Hertzian dipoles/ D.H. Auston, K.P. Cheung, P.R. Smith// Applied Physics Letters. – 1984. – T. 45. – C.284–286
206. Isgandarov, E. Intense terahertz generation from photoconductive antennas/ E. Isgandarov, X. Ropagnol, M. Singh, T. Ozaki// Frontiers of Optoelectronics. – 2021. – T. 14. – C.64-93.
207. Yoneda, H. High-power terahertz radiation emitter with a diamond photoconductive switch array/ H. Yoneda, K. Tokuyama, K.-i. Ueda, H. Yamamoto, K. Baba// Applied Optics. – 2001. – T. 40. – C.6733-6736.
208. Chizhov, P.A. Photoconductive terahertz generation in nitrogen-doped single-crystal diamond/ P.A. Chizhov, M.S. Komlenok, V.V. Kononenko, V.V. Bukin, A.A. Ushakov, V.V. Bulgakova, A.A. Khomich, A.P. Bolshakov, V.I. Konov, S.V. Garnov// Optics Letters. – 2022. – T. 47. – C.86-89.
209. Kuzmenko, A.B. Kramers–Kronig constrained variational analysis of optical spectra/ A.B. Kuzmenko// Review of Scientific Instruments. – 2005. – T. 76. – C.083108 (1-9).
210. Tomaselli, V.P. Infrared optical constants of black powders determined from reflection measurements/ V. P. Tomaselli, R. Rivera, D. C. Edewaard, K. D. Möller// Applied Optics. – 1981. – T.20. – C.3961-3967.

211. Oskooi, A.F. Meep: a flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD Method/ A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson// *Computer Physics Communications*. – 2010. – Т. 181. – С.687-702.
212. Parks, S.M. Fabrication of (111)-faced single-crystal diamond plates by laser nucleated cleaving/ S.M. Parks, R.R. Grote, D.A. Hopper, L.C. Bassett// *Diamond and Related Materials*. – 2018. – Т. 84. – С.20-25.
213. Hirai, H. Diamond slicing using ultrashort laser-induced graphitization and additional nanosecond laser illumination/ H. Hirai, H. Hidai, S. Matsusaka, A. Chiba, Y. Mokuno, M. Yamaguchi, N. Morita// *Diamond and Related Materials*. – 2019. – Т.96. – С.126-133.

Список публикаций автора по теме диссертации:

- A1. Kononenko, T.V. Microstructuring of diamond bulk by IR femtosecond laser pulses/ T.V.Kononenko, M.Meier, M.S.Komlenok, S.M.Pimenov, V.Romano, V.P.Pashinin, V.I.Konov// *Applied Physics A*. – 2008. – Т. 90. – С.645-651
- A2. Kononenko, T.V. Femtosecond laser microstructuring in the bulk of diamond/ T.V. Kononenko, M.S. Komlenok, V.P. Pashinin, S.M. Pimenov, V.I. Konov, M. Neff, V. Romano, W. Lüthy// *Diamond and Related Materials*. – 2009. – Т. 18. – С.196-199
- A3. Neff, M. Femtosecond laser writing of buried graphitic structures in bulk diamond/ M.Neff, T.V.Kononenko, S.M.Pimenov, V.Romano, W.Luthy, V.I.Konov// *Applied Physics A*. – 2009. – Т. 97. – С.543-547
- A4. Kononenko, T.V. Three-dimensional laser writing in diamond bulk/ T.V. Kononenko, V.I.Konov, S.M. Pimenov, N.M. Rossukanyi, A.I. Rukovishnikov, V. Romano// *Diamond and Related Materials*. – 2011. – Т. 20. – С.264-268
- A5. Kononenko, T.V. Peculiarities of laser-induced material transformation inside diamond bulk/ T.V. Kononenko, A.A. Khomich, V.I. Konov// *Diamond and Related Materials*. – 2013. – Т. 37. – С.50-54
- A6. Konov, V.I. Laser Micro- and Nanoprocessing of Diamond Materials/ V.I. Konov, T.V. Kononenko, V.V. Kononenko// *Optical Engineering of Diamond/ под общ. ред. R.Mildren, J.Rabeau, New York: Wiley, 2013. – С.385-444.*
- A7. Kononenko, T. All-carbon detector with buried graphite pillars in CVD diamond/ T. Kononenko, V. Ralchenko, A. Bolshakov, V. Konov, P. Allegrini, M. Pacilli, G. Conte, E. Spiriti// *Applied Physics A*. – 2014. – Т. 114. – С.297-300
- A8. Kononenko, T. V. Diamond photonic crystals for the IR spectral range/ T. V. Kononenko, P. N. Dyachenko, V. I. Konov// *Optics Letters*. – 2014. – Т. 39. – С.6962-6965

- A9. Kononenko, T.V. Graphitization wave in diamond bulk induced by ultrashort laser pulses/ T.V. Kononenko, E.V. Zavedeev, V.V. Kononenko, K.K. Ashikkalieva, V.I. Konov// *Applied Physics A.* – 2015. – Т. 119. – С.405-414
- A10. Conte, G. Three-dimensional graphite electrodes in CVD single crystal diamond detectors: Charge collection dependence on impinging beta-particles geometry/ G. Conte, P. Allegrini, M. Pacilli, S. Salvatori, T. Kononenko, A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Konov// *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research.* – 2015. – Т. 799. – С.10-16
- A11. Conte, G. Buried Graphite Pillars in Single Crystal CVD Diamond: Sensitivity to Electrons/ G. Conte, P. Allegrini, M. Pacilli, S. Salvatori, D.M. Trucchi, T. Kononenko, A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Konov// материалы 3-й международной конференции Radiation and Applications in Various Fields of Research (Будва, Черногория, 8-12 июня, 2015 г.). – Ниш, 2015. – С.359-364
- A12. Ashikkalieva, K.K. Direct observation of graphenic nanostructures inside femtosecond-laser modified diamond/ K.K. Ashikkalieva, T.V. Kononenko, E.A. Obraztsova, E.V. Zavedeev, A.A. Khomich, E.E. Ashkinazi, V.I. Konov// *Carbon.* – 2016. – Т. 102. – С.383-389
- A13. Кононенко, Т.В. Деформация лазерного пучка при создании графитовых микроструктур в объеме алмаза/ Т.В. Кононенко, Е.В. Заведеев// *Квантовая электроника.* – 2016. – Т. 46. – С.229–235
- A14. Ашкинази, Е.Е. Методы обработки алмаза/ Е.Е. Ашкинази, В.В.Кононенко, Т.В.Кононенко// *Углеродная фотоника/ под общ. ред. В.И.Конова.* – Москва: Наука, 2017. – С.152-203.
- A15. Ashikkalieva, K.K. Graphitization wave in diamond induced by uniformly moving laser focus/ K.K. Ashikkalieva, T.V. Kononenko, V.I. Konov// *Optics and Laser Technology.* – 2018. – Т. 107. – С.204–209
- A16. Girolami, M. Investigation with β -particles and protons of buried graphite pillars in single-crystal CVD diamond/ M. Girolami, G. Conte, D.M. Trucchi, A. Bellucci, P. Oliva, T. Kononenko, A. Khomich, A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Konov, N. Skukan, M. Jakšić, I. Sudić, W. Kada, S. Salvatori// *Diamond and Related Materials.* – 2018. – Т. 84. – С.1–10
- A17. Khomich, A.A. Very long laser-induced graphitic pillars buried in single-crystal CVD diamond for 3D detectors realization/ A.A. Khomich, K.K. Ashikkalieva, A.P. Bolshakov, T.V. Kononenko, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, P. Oliva, G. Conte, S. Salvatori// *Diamond and Related Materials* – 2018. – Т. 90. – С.84-92
- A18. Ashikkalieva, K.K. Nanostructured interior of laser-induced wires in diamond/ K.K. Ashikkalieva, T.V. Kononenko, E.A. Obraztsova, E.V. Zavedeev, E.E. Ashkinazi, A.A. Mikhutkin, A.A. Khomich, V.I. Konov// *Diamond and Related Materials.* – 2019. – Т. 91. – С.183–189
- A19. Rossi, M.C. Phase transition, structural defects and stress development in superficial and buried regions of femtosecond laser modified diamond/ M.C.

Rossi, S. Salvatori, G. Conte, T. Kononenko, V. Valentini// *Optical Materials*. – 2019. – T. 96. – C.109214

- A20. Salvatori, S. Diamond detector with laser-formed buried graphitic electrodes: micron-scale mapping of stress and charge collection efficiency/ S. Salvatori, P. Oliva, M.C. Rossi, G. Conte, T.V. Kononenko, M.S. Komlenok, A.A. Khomich, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, G. Provatas, M. Jaksic// *IEEE Sensors Journal*. – 2019. – T. 19. – C.11908-11917
- A21. Ashikkalieva, K.K. Internal structure and conductivity of laser-induced graphitized wires inside diamond/ K.K. Ashikkalieva, T.V. Kononenko, E.E. Ashkinazi, E.A. Obratsova, A.A. Mikhutkin, A.A. Timofeev, V.I. Konov// *Diamond and Related Materials*. – 2022. – T. 128. – C.109243.