Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук

Journey Ham

На правах рукописи

Гололобов Виктор Михайлович

НАНОАБЛЯЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

01.04.21 – Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель (консультант):

к.ф.-м.н. Кононенко В.В.

Москва 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. АЛМАЗ И ЕГО ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА	
(ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	10
1.1 Свойства алмаза	10
1.2 Применения алмаза	
1.2.1 Алмаз в электронике	21
1.2.2 Алмаз в оптике	
1.2.3 Квантовые технологии на базе центров окраски алмаза	
1.3 Технология выращивания CVD алмаза	
1.4 Лазерная обработка монокристалла алмаза	
1.4.1 Испарительная абляция	31
1.4.2 Латентная графитизация	
1.4.3 Наноабляция	
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАН	И Я 41
2.1 Лазерная система	41
2.2 Оптическая микроскопия	45
2.3 Фемтосекундная интерферометрия	47
2.3.1 Интерференция монохроматических волн	47
2.3.2 Интерферометр Саньяка	50
2.3.3 Обработка интерферограмм	53
2.3.4 Восстановление пространственного распределения показател	я
преломления	55
2.4 Фотолюминесцентная спектроскопия	58

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА НАНОАБЛЯЦИИ	
МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА	59
3.1 Возбуждение электронной подсистемы монокристалла алмаза при	
наноабляции и скорости наноабляции	59
3.2 Наноабляция монокристалла алмаза в условиях вакуума	64
3.3 Физико-химический механизм наноабляции монокристалла алмаза	72
3.4 Структурирование поверхности монокристалла алмаза в режиме	
наноабляции	73
ГЛАВА 4. СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ	
МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА	78
4.1 Алмазная фазовая дифракционная решетка	78
4.2 Генерация NV-центров вблизи поверхности монокристалла алмаза	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	92

введение

Актуальность работы. Развитие технологий синтеза углеродных материалов [1], с превосходящими или новыми свойствами по сравнению с природными образцами, вызвало большой интерес к исследованиям их уникальных возможностей применения в различных областях науки и техники [2, 3]. Среди новых углеродных материалов можно выделить в первую очередь синтетический монокристаллический CVD (chemical vapor deposition – химическое осаждение из газовой фазы) алмаз [4, 5]. Прогресс технологии выращивания алмаза методом CVD открыл разнообразные перспективы создания на его основе различных элементов, приборов и устройств электроники и фотоники. Уже сейчас данные образцы, обладая рекордной теплопроводностью и прозрачностью в широкой области спектра, успешно применяются в качестве окон для вывода излучения мощных ИК лазеров [3, 6] и источников терагерцового излучения [7]. Кроме того, алмаз, как широкозонный полупроводник (E_g = 5,45 эВ), обладает повышенной радиационной стойкостью, что вызывает большой интерес для создания детекторов излучений [8]. Также можно отметить такие свойства алмаза, как высокая подвижность носителей заряда (до 4500 и 3800 см²/В·с для электронов и дырок соответственно), высокое пробойное напряжение и большое сопротивление. Однако наряду с указанными достоинствами алмаза существует ряд факторов, обусловленные его физическими свойствами, тормозящие широкое внедрение синтетического алмаза. В частности, одним из значительных недостатков в использовании и применениях алмаза является его предельно высокая твердость и значительно усложняет обработку материала химическая инертность, что традиционными технологиями. Поэтому важной задачей является поиск новых методов обработки алмаза.

Существуют различные технологии структурирования поверхности/объёма алмаза, включающие в себя механические способы обработки, различные химические, ионно-лучевые и др. [2]. Однако самым перспективным инструментом для решения задач микро- и нанообработки алмаза является лазерное излучение [9]. Традиционный метод лазерной обработки алмаза основан на импульсном нагреве и испарении (абляции) поверхностного слоя образца, которое сопровождается графитизацией – трансформацией алмазной решетки в зоне облучения в аморфную углеродную фазу [10]. Сама по себе лазерная графитизация алмаза является интересным и важным процессом. Для ряда приложений возможность тесного сосуществования проводящей и непроводящей фаз алмаза открывает интересные перспективы. Однако для многих оптических приложений её наличие означает дополнительные потери на поглощение, которые желательно минимизировать. Толщина такого сильно поглощающего слоя определяется глубиной зоны теплового воздействия и составляет ~ 30 – 3000 нм при варьировании длины волны и длительности лазерного импульса (от 100 фс до 1,5 мкс) [11]. В настоящее время удаления лазерно-графитизованного слоя используется избирательное ДЛЯ окисление поверхности, протекающее в относительно узком диапазоне температур (580 - 620 °C). Но ни этот, ни другие методы (например, плазмохимическое травление) не обеспечивают полного удаления с поверхности неалмазной углеродной фазы, модифицированной излучением. Кроме того, абляция алмаза не всегда может обеспечить достаточную прецизионность обработки, так как сложно подобрать такой режим абляции, при котором скорость удаления материала будет достаточно малой и контролируемой [12].

Однако, как было показано в работе [12], возможен альтернативный метод лазерного воздействия на алмаз, названный наноабляцией. Обнаруженный эффект наноабляции характеризуется крайне низкими скоростями удаления материала (менее 1 нм/имп) и реализуется при плотностях энергии излучения, не достигающих порога графитизации [13]. Столь малые скорости, при которых в среднем за импульс удаляются отдельные атомы или кластеры атомов, обеспечивают сверхпрецизионную обработку поверхности алмаза. С другой стороны, очевидно, что для наблюдения результатов такого лазерного воздействия требуется многоимпульсное облучение. Поэтому режим наноабляции, на первый

5

взгляд, представляется недостаточно производительным. Однако уже сейчас появляющиеся современные технологические лазеры, имеющие ультравысокую частоту следования интенсивных фемтосекундных импульсов излучения (до 1 МГц) при значительной средней мощности на уровне 10 – 100 Вт, снимают данную проблему.

Для объяснения наблюдаемого эффекта был предложен качественный механизм наноабляции [13], заключающийся в фотостимулированной перестройке связей в кристалле алмаза. В результате лазерно-индуцированная часть поверхностных атомов углерода становится менее связанной с алмазной решеткой и способна вступить в реакцию окисления (эффект наноабляции наблюдался только в кислордосодержащей газовой среде), что приводит к постепенному удалению (травлению) вещества из облученной области.

К моменту начала написания настоящей диссертационной работы были проведены исследования [14-16] по наноабляции преимущественно наносекундными импульсами, в которых среди прочего отмечается отсутствие каких-либо видимых макроскопических изменений свойств поверхности в процессе наноабляции, характерных при макрографитизационной трансформации алмазной решетки. Однако в целом данное новое направление лазерной обработки оставалось практически неисследованным. В ходе выполнения настоящей работы были также опубликованы статьи [17-19] ряда авторов, ведущие исследования по наноабляции, и которые будут приведены в части литературного обзора.

Цель настоящей диссертационной работы заключалась в экспериментальном исследовании основных закономерностей наноабляции, а также в выявлении возможности применения процесса наноабляции для прецизионного микро- и наноструктурирования поверхности монокристалла алмаза. В экспериментах использовался титан-сапфировый лазер, генерирующий 100 фс импульсы на длине волны 800 нм, следующие с частотой 1 кГц. Для генерации второй и третьей гармоник ($\lambda = 400$ и 266 нм) использовались два нелинейных кристалла b-BaB₂O₄.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

установление основных закономерностей наноабляции монокристалла алмаза фемтосекундными лазерными импульсами с различной длиной волны в широком диапазоне интенсивности излучения;

выявление роли атмосферного кислорода в процессе наноабляции;

исследование возможности модификации алмазной решетки, вызывающей формирование центров окраски типа азот-вакансия в качестве источников люминесценции, а также создания в процессе наноабляции дифракционных элементов.

Защищаемые положения:

- 1. Для фемтосекундных импульсов с длиной волны 400 и 266 нм скорость удаления атомов углерода с поверхности монокристалла алмаза в режиме наноабляции определяется концентрацией N_e электрон-дырочных пар, индуцированных в результате поглощения излучения.
- 2. Генерация электрон-дырочных пар при наноабляции монокристалла алмаза обусловлена многофотонным механизмом поглощения фемтосекундного излучения. Концентрация носителей N_e зависит от плотности лазерной энергии, как $N_e \sim F^k$, где k число квантов света, суммарная энергия которых превышает ширину запрещенной зоны в алмазе. Для ИК излучения $\lambda = 800$ нм число k составляет 4 и равно 2 для излучений с $\lambda = 400$ и 266 нм, что соответствует четырех- и двухфотонному поглощению света (непрямой и прямой двухфотонные переходы соответственно).
- 3. При различном давлении окружающей среды скорость наноабляции алмаза ведет себя немонотонно. В диапазоне давлений от атмосферного до 10⁻³ торр скорость наноабляции остается постоянной, однако при дальнейшем разрежении атмосферы до 10⁻⁵ торр происходит резкий рост (до 20 раз) эффективности удаления материала. Ниже этого критического значения давления наблюдается практически линейное падение скорости наноабляции с уменьшением давления.

7

 При наноабляции поверхности монокристалла алмаза фемтосекундным излучением (λ = 266 нм) в приповерхностном слое формируются заряженные и нейтральные азот-вакансионные комплексы, скорость генерации которых пропорциональна шестой степени плотности лазерной энергии.

Научная новизна работы. Впервые проведены исследования наноабляционного режима лазерного воздействия на алмаз при различном давлении окружающего воздуха и выявлены его основные закономерности. В результате проведенной работы показана экспериментальная возможность применения наноабляции алмаза для контролируемого наноструктурирования его поверхности. Впервые продемонстрирована возможность лазерной генерации структурных дефектов в решетке алмаза в результате многоимпульсной наноабляции.

Научная и практическая значимость. Полученные в работе результаты показали возможность использования нового режима лазерной обработки поверхности алмаза – наноабляции – в качестве лазерной технологии изготовления матричных источников света для квантовой оптики, а также алмазных дифракционных элементов и других поверхностных наноструктур.

Личный вклад диссертанта. Диссертант лично выполнил экспериментальные исследования, представленные в диссертации. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с соавторами опубликованных работ при непосредственном участии соискателя.

Публикации и апробация работы. Основные результаты опубликованы в 7 работах: 6 статей в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией, и 1 отчет о выполнении проекта РНФ № 14-22-00243 «Углеродная фотоника». Список публикаций по теме диссертации приведен в конце автореферата. Результаты диссертационной работы включены в Отчет о научно-исследовательской работе диссертанта в аспирантуре физического факультета

МГУ им. М.В. Ломоносова. Также результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: III Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», 10-13 апреля 2014г., МИФИ, Москва; VIII Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», 15-20 апреля 2019г., МИФИ, Москва; 17th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'17), September 10–15, 2017, Busan, Korea; 19th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'19), September 15–20, 2019, Prague, Czech Republic. Публикации автора отражены в следующих библиографических базах данных: Web of Science, Scopus, РИНЦ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация содержит 106 страницы, включая 49 рисунков, 2 таблицы и список литературы из 143 наименований.

ГЛАВА 1. АЛМАЗ И ЕГО ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Свойства алмаза

Алмаз относится к обширному семейству углеродных материалов [1]. В нормальных условиях стабильной фазой кристаллического углерода является графит. Алмаз же является второй метастабильной формой углерода, который может существовать миллионы лет [2]. sp³ гибридизация 2s и 2p орбиталей атомов углерода в решетке алмаза приводит к тетраэдрической их координации с углами между связями 109,3°. При формировании алмазной решетки атомы углерода занимают положения В узлах двух взаимопроникающих кубических гранецентрированных решеток с параметром a = 0,357 нм (рис. 1.1). Алмаз является кубическим кристаллом с рекордно высокой среди известных веществ атомной плотностью 1,76 · 10²³ см⁻³, в котором атомы углерода соединены короткими прочными ковалентными связями (1,54Å). Формирование сильных sp³ гибридизованных связей определяет все основные свойства алмаза – механические, тепловые, электрофизические, оптические, химические.



Рисунок 1.1. Кристаллическая решетка алмаза [3]

Основные механические свойства алмаза [2] приведены в табл. 1. Хрупкость алмаза составляет один из его недостатков. В реальных кристаллах алмаза встречаются различные дефекты кристаллической структуры: вакансии и вакансионные комплексы, междоузельные дефекты, дислокации, двойники и др. [20].

Алмаз считается чрезвычайно химически инертным. При комнатных температурах на него не действует ни одна из сильных кислот и щелочей. Химическая инертность алмаза составляет главную трудность его обработки, травления, нанесения разных покрытий, в том числе электрических контактов.

Твердость по Виккерсу		1000 кг/мм ²
Твердость по шкале Мооса		10
Модули упругости	C ₁₁	1080 ГПа
	C ₁₂	124 ГПа
	C ₄₄	578 ГПа
Модуль Юнга		1050 ГПа
Сжимаемость		1,8·10 ⁻¹² Па ⁻¹
Коэффициент Пуассона		0,1
Плотность		3,515 кг/см ³
Коэффициент теплового расширени	Я	1·10 ⁻⁶ K ⁻¹
Прочность на растяжение		>100 ГПа
Скорость звука		18,2 км/с

Таблица 1. Механические свойства алмаза [2]

Алмаз является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 5,45 эВ [21]. Это соответствует фундаментальному краю оптического поглощения 220-225 нм (рис. 1.2). Алмаз обладает чрезвычайно широким окном оптического пропускания от фундаментального края вплоть до радиоволн, за

исключением умеренного поглощения в диапазоне от 2,6 до 6,2 мкм. Это служит применений основанием многочисленных алмаза В разных диапазонах электромагнитных волн. Отражение Френеля на каждой границе алмаз-воздух составляет приблизительно 17% в видимой области. Поглощение в середине инфракрасного диапазона (которое наиболее заметно в диапазоне от 2,6 до 6,2 мкм) возникает в результате многофононного поглощения [3], которое определяется силами между соседними атомами и симметрией коллективных колебаний решетки. В чистом бездефектном алмазе отсутствует однофононное поглощение, однако оно может происходить путем нарушения локальной симметрии, например, из-за несовершенства решетки (примесей и дефектов) или при приложении электрического поля. Максимальная частота фононов, которая может передаваться решеткой, соответствует рамановской частоте и составляет 1332 см⁻¹ (оптический фонон с нулевым импульсом). Целочисленные кратные 1332 см⁻¹ составляют 3,75 мкм (2665 см⁻¹) и 2,50 мкм (3997 см⁻¹) и обозначают коротковолновые пределы для двух- и трехфононных областей поглощения. Границы между двух- и трехфононным поглощением отчетливо видны в спектре пропускания на рисунке 1.2 и на логарифмическом графике поглощения алмаза на рисунке 1.3 [3].



Рисунок 1.2. Спектр пропускания алмаза типа Па [3]



Рисунок 1.3. Многофононные полосы поглощения алмазной решеткой. Сплошная линия рассчитанная кривая и измеренные спектры поглощения [3]

Край ультрафиолетового поглощения соответствует непрямому переходу электрона с вершины валентной зоны до экситонного состояния, расположенное чуть ниже минимума зоны проводимости (рис. 1.4). При комнатной температуре начало поглощения происходит при 236 нм (5,26 эВ, что на 0,21 эВ меньше ширины непрямой запрещенной зоны $E_g = 5,47$ эВ). Ширина прямой запрещенной зоны составляет $E_g = 7,3$ эВ [3]. Для более коротких длин волн поглощение увеличения увеличивается из-за плотности состояний, a также из-за дополнительных вкладов от более низкоэнергетических поперечных оптических и акустических фононных мод при увеличении энергии падающего фотона выше соответствующих пороговых значений: 235,5 нм (5,27 эВ) и 233,5 нм (5,31 эВ). Подробное описание края поглощения приведено, например, в [22].



Рисунок 1.4. Электронная зонная диаграмма алмаза. *E*_d и *E*_g - прямые и непрямые запрещенные зоны, а *E*_x - энергия связи экситонов. [3]

Широкое разнообразие уникальных свойств этого минерала обусловлено в том числе присутствием в кристаллической структуре большого количества различных примесных дефектов. Комбинационное рассеяние совершенного алмаза содержит две компоненты: как уже указывалось, узкую линию рамановского фонона 1332 см⁻¹ и менее интенсивную двухфононную компоненту. Наличие примесей и дефектов в алмазе приводит к появлению в спектре комбинационного рассеяния характерных линий и полос.

В заметных концентрациях в плотной алмазной структуре могут находиться такие примеси, как азот и бор. Примесь бора обеспечивает полупроводниковые свойства алмаза. Однако именно азот является основной примесью в алмазе. По концентрации и формам азотных дефектов проведена классификация алмазов [21]. Азот встречается в разных формах, таких как одиночный замещающий N (тип Ib), азотные комплексы 2N (тип IaA), 3NV, 4NV (тип IaB1), азотно-вакансионные комплексы радиационного происхождения (NV, 2NV, 4N2V) и др. Синтетические алмазы относятся к типу Ib, если содержат азот в количестве более $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Более чистые кристаллы классифицируются как IIa.

Большое количество дефектов в алмазе являются оптически активными – центрами окраски. Наибольшее внимание привлекает к себе центры азот-вакансия NV. Причина тому заключается в высоком квантовом выходе люминесценции данных центров и её фотостабильности при комнатной температуре, а также возможности контроля спинового состояния дефекта, например, по его люминесценции. Всё это делает NV-центр перспективным объектом для квантовой оптики, биомедицины, спинтроники И применения для В квантовоинформационных технологиях [3].

Для практического применения NV-центров необходимо разработка технологий, позволяющих контролируемо их создавать и точно позиционировать в алмазной подложке. На сегодняшний день формирование NV-центров в алмазе осуществляется несколькими способами. Во-первых, формирование одиночных NV-центров может быть достигнуто путем облучения алмаза энергетическими пучками протонов, электронов или ионов, которые индуцируют формирование вакансионных дефектов в алмазе. Последующий термический отжиг облученного образца при температурах в диапазоне от 600 до 1200°С способствует диффузии вакансий, что может приводить к их захвату примесными атомами азота и образованию центров [23-26]. Исследования показывают [25-27], что отжиг при температурах выше 1000°С приводит к лучшим свойствам когерентности спинов NV-центров, благодаря уменьшению плотности соседних парамагнитных облучением. В дефектов, вызванных случае алмаза высокой чистоты (концентрация примесных атомов азота порядка 1 ppb) ансамбли NV-центров могут генерироваться посредством имплантации ионов азота в алмазную решетку. В этом случае ионная имплантация увеличивает плотность атомов азота по отношению к исходной концентрации и в то же время создает вакансии, необходимые для образования дефектов.

Исследования последних лет показали, что контролируемая генерация NVцентров возможна и при лазерном облучении монокристаллов алмаза, содержащих азотную примесь. Так, например, в работе [28] было обнаружено усиление

15

люминесценции, соответствующей свечению NV-центров, при модификации объемной структуры монокристаллического CVD алмаза типа IIa пикосекундными импульсами (10 и 46 пс) с длиной волны 532 нм в режиме объемной графитизации. Повреждение решетки алмаза приводило к формированию вокруг себя NVцентров. Спектроскопические измерения показали, что увеличение концентрации NV-центров коррелирует с образованием новых углеродных фаз и других дефектных центров, обнаруженных в спектрах фотолюминесценции и комбинационного рассеяния областей вблизи графитизованных микроструктур.

Далее можно отметить работу [29], в которой была продемонстрирована генерация массивов одиночных NV-центров в алмазе (содержание азота в решетке составляло менее 5 ppb) на расстоянии 50 мкм от поверхности в результате одноимпульсного облучения фемтосекундными импульсами (250 фс, 790 нм) и последующего отжига при 1000°С. В отличие от [28] в этом случае облучение велось при энергиях импульсов вблизи и ниже порога графитизации.

Важной задачей является сопряжение центров в алмазе. Для взаимодействия NV-центров требуются расстояния в несколько десятков нанометров между ними. Этого можно достичь при формировании NV-ансамблей в результате лазерного воздействия, однако данный процесс будет стохастическим. Поэтому проводились исследования, направленные на создание взаимодействующих одиночных центров посредством сформированных на алмазе волноводах [30].

Исследуемый нами наноабляционный режим лазерного воздействия на алмаз, как будет показано в данной диссертационной работе, также приводит к генерации NV-центров вблизи поверхности алмаза, содержащего азотную примесь. Поэтому перейдем к более подробному рассмотрению структуры и свойств NV-центров.

Структура NV-центра в алмазе представлена на рисунке 1.5. Как видно, атом азота и вакансия лежат на одной из главных диагоналей <111> гранецентрированной кубической решетки алмаза. Включение пятивалентного атома азота в решетку алмаза, а также формирование в соседнем положении от

атома азота вакансии приводит к освобождению пяти электронов. В результате формируются четыре неспаренные sp³-орбитали, ориентированные к вакансии. Центр может быть как нейтральным (NV⁰), так и отрицательно заряженным (NV-). Отрицательный заряд на NV-центре формируется, по-видимому, в результате захвата NV-центром дополнительного электрона от другого атома азота.

Физические свойства NV-центров определяются его строением. Как следует из многочисленных экспериментальных исследований [31-36], центр NV⁻ обладает стабильной фотолюминесценцией в диапазоне длин волн $\lambda \sim 630-800$ нм. Нулевая фононная линия приходится на $\lambda = 637$ нм (рис. 1.6). Спектр свечения центра NV⁰ имеет схожую форму и для него нулевая фононная линия соответствует $\lambda = 575$ нм. Помимо нулевых фононных линий в спектре свечения NV-центров присутствуют боковые широкие фононные полосы. Спектроскопические измерения показывают, что даже при комнатной температуре данные центры имеют большие времена спиновой релаксации (~ 1 мс) и дефазировки (~ 10 мкс). Характер люминесценции очень сильно зависит от спинового состояния центра, что является очень важным свойством и позволяет измерять электронный спин путём возбуждения оптических переходов [37]. Для этих задач особенно интересен NV⁻ - центр.



Рисунок 1.5. Структура NV-центра, стрелками показаны ядерные спины атома азота, NVцентра и атомов углерода [3]



Рисунок 1.6. Типичные спектры люминесценции, характерные для отрицательной и нейтральной форм NV-центра. [23]

Энергетическая структура NV⁻-центра приближенно рассматривается как трехуровневая квантовая система (рис. 1.7). Полный гамильтониан электронной структуры NV-центра, состоящего из атома азота, трех атомов углерода, вакансии и шести электронов в приближении сильной связи запишется в виде [38]:

$$H_{NV} = \sum_{i=1}^{6} \{T_i + V_{Ne}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{R}_0) + V_{so}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{s}_i, \boldsymbol{R}_0)\} + \sum_{i>j} \{V_{ee}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) + V_{ss}(\boldsymbol{s}_i, \boldsymbol{s}_j)\}, \quad (1.1)$$

где T_i – кинетическая энергия *i*-ого электрона, $V_{Ne}(r_i, R_0)$ – потенциальная энергия электростатического взаимодействия *i*-ого электрона с атомами решетки с координатами R_0 , $V_{so}(r_i, s_i, R_0)$ – спин-орбитальное взаимодействие для *i*-ого электрона, $V_{ee}(r_i, r_j)$ и $V_{ss}(s_i, s_j)$ – электростатическое взаимодействие и дипольдипольное взаимодействие спинов *i*-ого и *j*-ого электронов, соответственно. Численные решения уравнения Шредингера, а также методы теории групп, показывают, что для основного орбитального состояния возможно шесть вариантов заполнения многоэлектронных конфигурационных состояний, которые можно разбить на три группы в соответствии с их симметрией.



Рисунок 1.7. Схема уровней основного орбитального состояния NV-центра с учетом расщепления в кулоновском поле и расщепления триплета ${}^{3}A_{2}$ на основной уровень ($m_{s} = 0$) и двукратно вырожденный уровень ($m_{s} = \pm 1$).

Учет кулоновского взаимодействия Vee приводит к снятию вырождения основного орбитального состояния и, таким образом, приводит к расщеплению на три энергетических основных состояния: ³A₂, ¹E и ¹A₁. (рис. 1.8). Вопрос о положении энергетических уровней синглетных конфигураций ¹Е и ¹А₁ остается открытым. Это связано как с некорректным описанием в рамках приближения сильной связи, так и со сложностью наблюдения переходов с участием этих уровней. Спин-спиновое взаимодействие V_{ss} формирует тонкую структуру уровня ${}^{3}A_{2}$, приводя к расщеплению триплета: снятие вырождения уровня ${}^{3}A_{2}$ образует три состояния с проекциями спина $m_s = 0, \pm 1$, при этом энергия состояния с $m_s = 0$ меньше энергий состояний с $m_s = \pm 1$ на величину 2,87 ГГц как показано на рис. 1.7. Сверхтонкое расщепление магнитных состояний $m_s = \pm 1$, обусловленное свойствами строения NV-центра, а именно взаимодействием электронного спина центра с ядерным спином азота, приводит к снятию вырождения состояний $m_s =$ ±1. Этот эффект расщепления магнитных подуровней в кристаллическом поле обеспечивает высокую поляризации степень центров И возможность идентификации логических состояний.

Возбуждения оптических переходов между основным ${}^{3}A_{2}$ и возбужденным ${}^{3}E$ состояниями в соответствии с правилами отбора осуществляются с сохранением проекции m_{s} электронного спина. Релаксация приводит к излучательным переходам из состояния ${}^{3}E$ в состояние ${}^{3}A_{2}$ также с сохранением проекции спина и безызлучательным переходам через синглетные состояния из состояния ${}^{3}E$ в состояние ${}^{3}A_{2}$ (рис. 1.8). Возбуждение осуществляется в основном методами электронного параметрического резонанса и лазерным излучением.



Рисунок 1.8. Схема оптических переходов в NV-центре

Рассмотрев основные физические свойства алмаза и свойства дефекта типа азот-вакансия, приведем некоторые перспективы применения алмаза, базирующиеся на этих свойствах, для нужд современной электроники и оптики.

1.2 Применения алмаза

1.2.1 Алмаз в электронике

Такие свойства алмаза, как широкая запрещенная зона, высокое поле пробоя и радиационная стойкость, высокая подвижность электронов и дырок, высокая теплопроводность и отрицательное электронное сродство стимулируют усилия по внедрению алмазных материалов в современную микро- и наноэлектронику. Основной проблемой на этом пути является получение проводящего алмаза для изготовления мощных транзисторов. Единственным известным акцептором в алмазе является бор. Однако, низкая степень активации бора в алмазе при энергии уровней бора в запрещенной зоне 0,37 эВ требует высокой степени легирования (~ 10^{20} см⁻³), что уменьшит подвижность дырок.

Гидрогенизация (легирования водородом) поверхности алмаза создает проводимость p-типа алмаза [39]. Это свойство создает новые подходы к созданию полевых транзисторов. После обработки водородной плазмой алмаз приобретает поверхность, обладающей высокой дырочной проводимостью. На основе этого эффекта на монокристаллических пленках алмаза были созданы экспериментальные образцы полевых транзисторов с затвором Шоттки (MESFET) [4] (рис. 1.9).

В 2001 году были изготовлены образцы транзистора с длиной затвора 2 мкм. Значения частоты отсечки f_T и максимальной частоты генерации f_{max} транзистора были равны 2,2 и 7 ГГц соответственно [40]. Позднее сообщалось о получении на алмазном полевом транзисторе с гидрогенизированной поверхностью значений f_T = 25 ГГц и f_{max} = 80 ГГц при длине затвора 0,22 мкм [41]. Хотя достигнутые удельные мощности составляют пока чуть более 2 Вт/мм [42], рассматривается возможность увеличения этого уровня до 30 Вт/мм при ширине затвора 0,1 мкм [43]. Многие современные мощные электронные и оптоэлектронные приборы сталкиваются с проблемой теплоотвода, так как большая тепловая энергия выделяется в маленькой области. Алмаз является идеальным теплоотводящим материалом в силу рекордной теплопроводности. Применения алмаза в этой области включают теплоотводы для мощных СВЧ приборов, лазерных диодов, многопроцессорных модулей [3].



Рисунок 1.9. Структура MESFET, выполненного на гидрогенизированной поверхности эпитаксиальной алмазной пленки

Другой областью практического применения алмаза является излучений. Широкозонные полупроводники детектирование уже давно используются в качестве детекторов [44, 45]. Инициирование межзонных переходов, поглощение на примесных центрах и многофотонное поглощение света, рентгеновского и более жестких излучений, а также воздействие частиц высоких энергий позволяют осуществить объёмную ионизацию материала детектора. Если теперь образец поместить между электрическими контактами и приложить электрическое поле, то можно зарегистрировать сигнал, пропорциональный концентрации созданных носителей заряда. Отметим важные преимущества алмазных детекторов: высокие лучевая стойкость и пробойное напряжение, малые темновые токи.

Делаются попытки создания таких детекторов на основе алмаза, которые обладали бы повышенной эффективностью сбора зарядов. Для этого предлагается уменьшение расстояние между электродами путем создания трехмерной конфигурации расположения электродов в кристалле. В основе такого подхода лежит лазерная технология создания регистрирующих электродов в объёме детектора. При толщине кристалла около 1 мм расстояние между электродами может составлять всего десятки микрон [45], что обеспечивает условие превышения расстояния между электродами длины сбора зарядов. В качестве электродов выступает графитизованный материал алмаза в объеме. Однако имеется ряд трудностей на этом пути, связанные с качеством электропроводности таких графитовых электродов.

1.2.2 Алмаз в оптике

На сегодняшний день алмаз становится незаменимым материалом, использующимся в качестве оптического элемента в мощных системах. Это обусловлено тем, что алмаз обладает рекордной теплопроводностью и является прозрачной средой для широкого диапазона (от ультрафиолетового до микроволнового) электромагнитного спектра.

В настоящее время полированные алмазные CVD пластины используются, например, в системах генерации субмиллиметровых волн с мегаваттным уровнем мощности [46, 47] – гиротронов, применяемые, главным образом, для нагрева плазмы в установках термоядерного синтеза с магнитным удержанием плазмы, а также в спектроскопии. Производимые в Институте прикладной физики PAH CVD-окна с апертурой до 10 см успешно применяются для вывода сверхмощного терагерцевого излучения гиротронов.

Ещё одной важной областью применения алмазных пластин является трансмиссионная оптика для мощных волоконных и CO₂-лазеров со средней мощностью до 10 кВт [48]. На базе ИОФ РАН и НПО «Астрофизика» были проведенные эксперименты [49], в которых использовались поликристаллические

алмазные CVD-пластины диаметром 25 мм и толщиной 1,3 мм и которые наглядно продемонстрировали достоинства силовой алмазной ИК оптики (рис. 1.10). Одним из ключевых факторов, определяющих возможность использования оптического элемента в мощных лазерных системах, является максимальный уровень интенсивности излучения, который элемент может выдержать без разрушения, порог оптического повреждения. Чтобы определить эту величину, были проведены испытания [50] с использованием многорежимного CO₂-лазера непрерывного действия с максимальной выходной мощностью 2 кВт. Порог оптического разрушения алмазной пластины при диаметре пятна облучения 0,33 мм составил 11.7 MBт/см², что значительно превышает лучевую стойкость других известных оптических материалов, прозрачных в ИК диапазоне.



Рисунок 1.10. Примеры поликристаллических алмазных окон большой площади: (слева) выходное окно СО₂-лазера; (справа) установленное в двойном фланце передающее окно для сборки гиротронной трубки [3]

Поверхностное и объемное лазерное микроструктурирование алмаза позволяет производить так называемые элементы дифракционной оптики (ДОЭ), примером чего служит фазовая линза Френеля. Технология лазерного изготовления алмазных ДОЭ была разработана несколькими группами [50–56]. В частности, при создании фазовой линзы облучение образца алмаза производилось квадратным пятном размером 50 на 50 мкм, сформированным в проекционной схеме [50]. Формирование заданного расчетного рельефа на поверхности алмаза

осуществлялось в процессе графитизации и последующей абляции материала при перемещении образца относительно лазерного луча. После того, как был сформирован рельефный рисунок, оставшийся на поверхности лазернографитизированный слой был удален поверхностным окислением на воздухе при повышенных температурах (500–600 °C). Часть микроструктуры и общий вид восьмиуровневой алмазной линзы Френеля, полученной с помощью лазерной абляции, показаны на рисунке 1.11. Лучшие созданные образцы фазовой линзы показали высокую оптическую эффективность (> 90%).



Рисунок 1.11. Увеличенное изображение (сверху) части и (снизу) общий вид линзы Френеля (диаметр 16,8 мм, глубина рельефа поверхности ≈ 7,5 мкм) [50].

Метод лазерной абляции также позволяет изготавливать оптические способные формировать элементы, луч с заданными распределением интенсивности в поперечном сечении и апертурой. В [50] был разработан и экспериментально проверен рельеф поверхности алмаза, преобразующий гауссовский луч CO₂-лазера в квадратный контур на расстоянии 100 мм. Указанный дифракционный оптический элемент показан на рисунке 1.12. Сравнение модельного расчета и экспериментально полученных результатов свидетельствует об их хорошем соответствии.



Рисунок 1.12. Дифракционный оптический элемент: алмазный формирователь пучка, преобразующий параллельный гауссов пучок в контур на расстоянии 100 мм [50]. (сверху) расчетный рельеф; (снизу) Экспериментально измеренные (верхняя) и смоделированные (нижняя) распределения интенсивности в исходном пучке и на различных расстояниях от элемента ДОЭ.

1.2.3 Квантовые технологии на базе центров окраски алмаза

Применение NV-центров открывает новые перспективные возможности как минимум в двух основных областях исследований, а именно: квантовые информационные технологии и магнитометрия высокого разрешения. NV-центр, обладающий высокой дискретностью энергетического спектра, большим временем релаксации и дефазировки, в настоящее время рассматривается как возможный носитель квантовой информации [57-63].

Приобретение намагниченности отрицательно заряженного NV-центра приводит, как уже указывалось выше, к расщеплению триплета. Это свойство создает логическое пространство из спиновых подуровней. Величина расщепления составляет 2,87 ГГц. Воздействие резонансного микроволнового импульса приводит к переходам между подуровнями, что означает переходы между логическими спиновыми состояниями. Эти операции являются прообразами однокубитных квантовых операций. Уже сейчас были продемонстрированы простые логические элементы, работающие при комнатной температуре, на основе NV-центров [64, 65].

Еще одна область, в которой одиночные NV-центры являются объектом пристального внимания, - это магнитометрия с высоким разрешением и Физический принцип односпиновые методы зондирования. регистрации магнитных полей с использованием NV-центров заключается в том, что внешние поля, один NV-центр, действующие на могут заметно изменить его фотолюминесценцию. Способность обнаруживать индуцированные изменения фотолюминесценции NV-центра может использоваться для зондирования и измерения окружающих полей, включая даже самые слабые магнитные поля, генерируемые одиночными электронными или ядерными спинами [66-74].

1.3 Технология выращивания CVD алмаза

Ha сегодняшний день используемые производстве научных В И исследованиях образцы алмазов получаются главным образом синтетическими методами. К ним в первую очередь следует отнести метод синтеза алмаза путем химического осаждения из газовой фазы [75-79] (CVD – chemical vapor deposition – химическое осаждение из газовой фазы), а также метод высоких давлений и высоких температур (HPHT – high pressure high temperature), т.к. эти методы позволяют получать объемные кристаллы размером свыше 1 мм. Кроме указанных существуют методы синтеза алмаза в виде порошка размером до нескольких микрон: детонационный синтез, гидротермальный синтез, ультразвуковой синтез.

Среди методов газофазного роста наиболее удобным и распространенным является осаждение из СВЧ плазмы, важными преимуществами которого являются высокая воспроизводимость результатов, гибкость в выборе условий роста, стабильность ростовых параметров и высокая чистота получаемого материала.

История развития газофазного синтеза алмаза начинается с середины XX века, когда советскими учеными Спицыным и Дерягиным был изобретен метод химического осаждения алмаза из газовой фазы в условиях, далеких от термодинамической стабильности. С краткой историей развития CVD-метода можно ознакомиться, например, в работе [80]. Здесь же мы не будем останавливаться на этом вопросе, а далее обсудим основные принципы CVD-метода и химические процессы при CVD.

Основные явления в процессе CVD алмаза схематически показаны на рис. 1.13. Это введение газов в реактор, термическая или плазменная активация реагентов, перенос активных радикалов и молекул к растущей поверхности, химические и диффузионные процессы на поверхности, образование алмаза и других форм углерода.

Суть CVD-метода заключается в разложении, тем или иным способом, углеводородов (как правило – метана) в смеси с водородом и последующем осаждении алмаза на нагретую подложку. При использовании традиционной смеси CH_4+H_2 доля метана обычно составляет доли или единицы процентов. Разложение газовой смеси происходит в результате её нагрева до 3500 К посредством термический, химической активации, электрической или электромагнитной активации. Как уже указывалось, наиболее перспективным способом является электромагнитная активация газа (CBЧ), при котором газ ионизируется и образуется плазменный шар или струя. При плазменной активации стабильные молекулы распадаются и трансформируются в нейтральные и заряженные частицы: C_2H_2 , C_2H_4 , CH_3 , C_2H , CH_2 , C_2 , CH^+ , CH_2^+ и др. Часть молекул диссоциирует на H атомы и H⁺, H_3^+ и H⁻. При низких давлениях доминирует диссоциация H_2 при столкновениях с энергетическими электронами, а при высоких давлениях главную роль играет термическая диссоциация.



Рисунок 1.13. Основные процессы в технологии CVD-роста алмаза

Газ и плазма, участвующие в CVD, поглощают электромагнитное излучение по-разному. В этом процессе участвуют электроны, фотоны, ионы, атомы, молекулы и разные механизмы возбуждения и столкновений. В начале имеется только газовая фаза. В газе отсутствуют свободные носители заряда и поглощение

электромагнитного излучения происходит только за счет нейтральных атомов и молекул. Это происходит за счет диэлектрического нагрева и многофотонного поглощения. При диэлектрическом нагреве электромагнитное излучение взаимодействует с дипольными моментами молекул. Одновременное поглощение молекулой нескольких фотонов приводит к фотоионизации и образованию ионов и электронов. Уже плазма поглощает энергию за счет разгона электронов, которые в столкновениях передают энергию остальным частицам.

1.4 Лазерная обработка монокристалла алмаза

При лазерной обработке алмаза первостепенным вопросом является как происходит взаимодействие интенсивного лазерного излучения с образцом алмаза и какой физический механизм лежит в основе этого взаимодействия, приводящий к перестройке решетки алмаза или к её травлению.

Исследования в этой области проводятся уже несколько десятилетий (см., например, [10]). Известно, что результат взаимодействия лазерного излучения с алмазом существенно зависит от плотности энергии в пятне облучения. Основной характеристикой взаимодействия, разграничивающей различные лазерноиндуцированные процессы, является порог абляции. При плотностях энергии, превышающих эту величину, наблюдается испарительная абляция алмаза, сопровождающаяся возникновением сильно поглощающего графитоподобного слоя на поверхности. При плотностях энергии близких к пороговому значению абляция, как правило, не инициируется сразу после начала облучения: требуется большее или меньшее количество импульсов для того, чтобы на поверхности сформировался графитоподобный слой. При плотностях энергии ниже порогового значения было обнаружено [13] лазерное травление поверхности алмаза, названное наноабляцией в силу сверхнизких скоростей удаления материала. Ниже в данном разделе будут приведены основные результаты, полученные при исследовании указанных режимов воздействия лазерного излучения на алмаз.

1.4.1 Испарительная абляция

Специфической особенностью алмаза, как материала для лазерной обработки, является то, что его испарение и химическое травление обычно происходит не напрямую, а посредством лазерно-индуцированной трансформации в графитоподобную фазу [81], т.е. процесс абляции тесно связан с процессом графитизации. Было проведено большое количество исследований по абляции природного монокристалла алмаза [82-90]. Так, например, в работе [10] были проведены исследования по травлению алмаза эксимерным лазером. генерирующим импульсы длительностью 15 нс на длине волны 193 нм. При лазерном облучении наблюдались два процесса: трансформация алмазной решетки в графит и сублимация углерода. Переход в графитовую фазу проявлялся в изменении морфологии поверхности образца, сопровождавшееся увеличением поглощательной способности и значительным увеличением электропроводности. Данные по скорости такого перехода, измеренные по оптическому пропусканию, свидетельствуют о пороговом характере этого процесса.

Хорошо известно, что при высоких температурах (≥ 700 °C) алмаз превращается в графит [10]. Графитизация sp³-связанных атомов углерода в алмазной решетке происходит, когда атомы углерода получают дополнительную энергию, достаточную для трансформации в состояние sp²-гибридизации с меньшей энергией связи в новой кристаллической структуре. Графитизованный материал имеет меньшую плотность, чем алмаз, т.е. среднее расстояние между соседними атомами углерода увеличивается. Поэтому графитизация легче всего происходит вблизи дефектов или на свободной поверхности.

Тепловая графитизация монокристаллического алмаза изучалась во многих работах для условий равновесного нагрева [91-97]. Кроме того, было показано, что скорость графитизации может расти в неравновесных условиях, когда на образец воздействуют пучки частиц высоких энергий [98] или, когда внутри образца создается электронно-дырочная плазма [99]. При лазерно-индуцированной графитизации излучение поглощается либо непосредственно в твердом теле в результате межзонных переходов в алмазе, либо свободными электронами при упругих столкновениях с атомами и ионами. Начальная концентрация электронов формируется в результате суммарного эффекта от многофотонного поглощения, туннельного перехода электронов В зону проводимости при высоких интенсивностях лазерного света или прямого межзонного перехода для коротких длин волн лазерного излучения. Кроме этого, генерация электронной плазмы может происходить в результате поглощения на примесях и дефектах, обычно присутствующих в реальных кристаллах алмаза. В зависимости от энергии и длительности импульсов лазерного излучения нагрев образца может происходит двумя путями. Для длинных импульсов электроны, поглощая энергию света и находясь в тепловом равновесии с решеткой, постепенно нагревают её до температуры графитизации. При высокой интенсивности света температура электронов может существенно превышать температуру решетки, в результате чего может развиться электронная лавина, при этом концентрация электронов может быть намного выше, чем в условиях равновесия. Такие быстрые электроны, достигшие энергии выше энергии связи атомов в решетке, инициируют при соударениях ионизацию атомов углерода. Таким образом, в зависимости от параметров пучка результат воздействия лазера может быть совершенно разным: от образования микро- (нано-) областей с sp²-доминирующими связями до полного превращения алмаза в графитовую фазу.

В связи с тем, что поглощение видимого света графитом во много раз больше [100-102], чем у алмаза, возникновение графитизованного слоя кардинально меняет свойства оптические поверхности. При многоимпульсном облучении сформированный графитоподобный слой полностью поглощает лазерное излучение и при воздействии следующих лазерных импульсов происходит его продвижение в глубь алмаза в силу испарения вещества на поверхности и одновременной перестройкой кристаллической структуры углерода на границе графитоподобная – алмазная фазы [10, 14].

Графитизованный слой может быть создан не только в результате модификации поверхности алмаза одним или последовательностью импульсов, но и, если плотность энергии лазерного излучения достаточно высока, передним лазерного фронтом импульса. Тогда остальная импульса будет часть взаимодействовать уже не с алмазным материалом, а с графитоподобным слоем. Энергия части импульса в сформированном слое гораздо сильнее будет поглощаться, что приведет к нагреву поверхности образца до температуры сублимации, в результате чего произойдет абляция графитизованного слоя, и в зоне облучения образуется кратер.

Как уже говорилось, графитизованные поверхностные слои являются хорошими проводниками. Было обнаружено [103], что при достаточно интенсивном многоимпульсном облучении удельное сопротивление снижается с начального значения $\sigma \approx 10^{14}$ Ом·см для поликристаллического CVD алмаза до величины $\approx 10^{-3}$ Ом·см. Аналогичные результаты были получены в [10] для кристаллов типа IIa, а именно измеренное значение составило $10^{-3} - 10^{-4}$ Ом·см.

Для корректного измерения величины σ требуется определить толщину графитизованной фазы l_g . С хорошей точностью были проведены эксперименты [40] по определению глубины графитизованного слоя путем окисления при высокой температуре $T \cong 600$ °C. Однако в силу различной плотности алмаза и графита необходимо учесть расширение графитизованного материала, проявляющееся в виде выпуклости с высотой l_b на первоначально плоской поверхности. Поэтому для общей толщины лазерно-графитизованного слоя будем иметь [41]:

$$l_g = \frac{\rho_d}{\rho_d - \rho_g} l_b , \qquad (1.2)$$

где $\rho_d = 3,5 \ г/cm^2$, $\rho_g = 1,9 \ r/cm^2$ – плотность алмаза и графита соответственно.

Экспериментальные исследования [11] позволили получить данные о толщине графитизованного слоя l_g для различных лазерных систем, генерирующие импульсы с различной длительностью и длиной волны, в широком диапазоне

плотностей энергии (как ниже порога абляции, так и выше). На основе полученных данных был сделан вывод, что графитизации алмаза является термостимулированным процессом. Толщина графитизованного слоя определяется глубиной зоны теплового воздействия. В случае длинных импульсов ($\tau \ge 1$ нс) преобладающим процессом является диффузия тепла и тем самым глубина графитизованного слоя определяется теплопроводностью этой фазы:

$$l_g \sim \sqrt{\chi \tau}$$
, (1.3)

где χ – температуропроводность модифицированного слоя, τ – длительность импульса. Для коротких лазерных импульсов ($\tau < 0.1$ нс) главную роль играет глубина поглощения излучения и l_g не зависит от длительности импульса:

$$l_g \sim \frac{1}{\alpha_0},\tag{1.4}$$

где α_0 – линейный коэффициент поглощения графитоподобной фазы.

Как только произошла графитизация поверхности алмаза, и интенсивность лазерного излучения достаточно высока для того, чтобы вызвать нагрев поверхности до температуры сублимации, начинается интенсивное испарение – абляция. Было показано [50], что для мелких кратеров их глубина растет линейно с числом импульсов. Наклон таких экспериментальных кривых говорит о средней скорости абляции. В случае многократного воздействия длинных лазерных импульсов зависимости скорости абляции от длины волны излучения не наблюдается [83].

В этом случае глубина абляции определяется проникновением тепловой волны в образец и скорость абляции может быть описана как

$$V \approx \frac{AW_{\tau}}{\rho_g L_b} \,, \tag{1.5}$$

где A - поглощающая способность образца, W_{τ} – интенсивность излучения, L_b - удельная теплота превращения алмаза в графит и последующего испарения. Экспериментальные результаты [104] подтверждают пропорциональную зависимость (рис. 1.14) скорости абляции от плотности лазерной энергии, вытекающую из приведенный выше формулы.



Рисунок 1.14. Скорость абляции от плотности лазерной энергии KrF лазера для нанокристаллического, поликристаллического CVD и монокристаллического типа Ia алмазов, [104]

В случае коротких импульсов лазерная энергия, поглощаемая в графитизованном слое, задействуется только на испарение материала, а потери тепла внутри образца незначительны. В этом случае применимо следующее выражение для скорости абляции [84]:

$$V \approx \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{AE}{E_{\alpha}} \right), \tag{1.6}$$

где E_{α} – порог абляции. Такие зависимости обычно наблюдаются либо при облучении материалов с низкой теплопроводностью, например, полимеров, либо при воздействии ультракоротких (пикосекундной и меньшей длительности) импульсов, в том числе и при абляции алмаза.

1.4.2 Латентная графитизация

Экспериментально было установлено, что при лазерном облучении абляция алмаза может происходить не сразу в первом импульсе, а развиваться постепенно. При плотностях энергии меньше порога графитизации (одноимпульсного порога) графитизация может появиться после N_g импульсов. Такая многоимпульсная графитизация имеет свой порог, величина которого может быть меньше одноимпульсного порога в несколько раз. Число работ, посвящённых данному режиму облучения крайне невелико. Можно выделить две из них.



количество лазерных импульсов

Рисунок 1.15. Развитие изменения поверхности монокристалла алмаза при многоимпульсном облучении 400 нм фс импульсами Ti-sapphire лазера [105]

Эксперименты [105-107] установили, что, подвергшийся длительному многоимпульсному облучению алмаз имеет тенденцию к постепенной трансформации в графитоподобную структуру несмотря на то, что плотность энергии лазерного излучения значительно ниже одноимпульсного порога абляции.

Главная трудность при исследовании данного режима графитизации является отсутствие прямого экспериментального способа определения скорости этого
процесса. Очень малые и медленные лазерно-индуцированные изменения в решетке алмаза не оказывают заметного влияния ни на поверхность, ни на оптические свойства среды в лазерном пятне до тех пор, пока не проявится макрографитизация. В работе [105] было принято и обосновано, что о средней скорости таких наноразмерных изменений можно судить по продолжительности латентной стадии, т.е. по количеству лазерных импульсов, необходимых для заметного повреждения кристалла. Авторы приведенной работы при облучении алмаза 100 фс импульсами с различной длиной волны (800, 400 и 266 нм) фиксировали свет, отраженный от поверхности образца, тем самым непрерывно контролировали состояние поверхности от импульса к импульсу (рис. 1.15). На рис. 1.15 показан пример развития графитизации поверхности, в случае, когда плотности энергии лазерного излучения недостаточно для формирования пробоя непосредственно после первого импульса. Как правило, оно состоит из двух отдельных частей. Первая фаза длится Ng импульсов, и в течение этого времени отражательная способность поверхности остается постоянной. Заканчивается эта фаза образованием поглощающей области размером порядка одного микрона. В ходе второй фазы интенсивность отраженного света резко падает в следствие того, что первоначально графитизованное пятно быстро вырастает до нескольких микрон и блокирует почти весь пучок. В результате была получена зависимость Ng от плотности лазерной энергии для различных гармоник. Пересчитанные зависимости скорости графитизации от плотности энергии в аррениусовских координатах приведены на рис. 1.16.

Установленная функциональная зависимость между скоростью латентной графитизации и плотностью лазерной энергии (рис. 1.16) позволила развить модель постепенно увеличивающейся графитизованной капли в алмазе [105]. Данная модель позволяет показать, что этот рост подчиняется экспериментально наблюдаемому закону Аррениуса. Это доказывает, что для неидеального кристалла, содержащего нанокластеры или капли графита, латентная графитизация по существу обусловлена термостимулированным процессом.



Рисунок 1.16. Зависимость количества лазерных импульсов N_g, необходимых для развития поверхностной графитизации, от плотности лазерной энергии для трех длин волн в аррениусовских координатах [105]

1.4.3 Наноабляция

Если плотность энергии лазерного излучения меньше определенного многоимпульсного порогового значения, видимая графитизация никогда не развивается. Вместо этого наблюдается чрезвычайно медленное травление поверхности алмаза со скоростью много меньше 1 нм/имп (рис. 1.17). Этот режим сегодня принято называть наноабляцией. Насколько нам известно, наблюдаемый процесс был обнаружен авторами работы [12] при облучении поверхности природного монокристалла алмаза УФ излучением эксимерного KrF-лазера, работающий на длине волны 248 нм и генерирующий ~15 нс импульсы. Было установлено, что скорость удаления материала в процессе наноабляции составляет крайне низкое значение, $2 \cdot 10^{-5}$ нм/имп. На поверхности алмаза был получен кратер глубиной 7 нм после воздействия $3 \cdot 10^5$ импульсов с плотностью энергии

15 Дж/см², причем не наблюдалось каких-либо видимых макроскопических изменений свойств поверхности, характерных при макрографитизационной алмазной решетки (изменения трансформации спектров комбинационного рассеяния и оптического пропускания или изменения плотности материала) [12]. Похожий эффект травления наблюдался в работе [15] при облучении 266 нм 25 пс импульсами и 11 нс в [16]. Отметим, в [16] обнаружили, что для наносекундного излучения скорость травления следует квадратичной зависимости от плотности лазерной энергии. Такой нелинейный характер процесса может быть использован структурных элементов, размер которых будет для получения меньше дифракционного предела используемых пучков света.

В дальнейшем, был предложен механизм [14] наблюдаемого эффекта, включающий в себя трансформацию нескольких поверхностных слоев алмаза за счет нетеплового взаимодействия лазерного излучения и алмазной решетки и затем удаление атомов углерода с поверхности в процессе химической реакции с кислородом (эксперименты [12, 14] проводились в воздушной атмосфере).

В работе [12] также был предложен схожий механизм наноабляции. Измерения тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (NEXAFS) показали, что поверхность, подвергшаяся лазерному травлению, не содержит атомов кислорода и следов графита, что свидетельствует о том, что побочные продукты травления представляют собой очень летучие вещества, такие как, например, СО и СО₂. Это привело к модели «холодного» механизма травления, подразумевающий окисление поверхностных атомов углерода и последующую абсорбцию атмосферного кислорода. Однако многие аспекты предложенного описания остаются неясными.

В работе [17] были проведены эксперименты по наноабляции монокристалла наносекундными импульсами в отсутствие кислорода. Эксперименты проводились в форвакууме и в инертной атмосфере гелия с неизвестным содержанием остаточного кислорода. Было отмечено, что в этих условиях процесс травления значительно уменьшался, что свидетельствовало о ключевой роли кислорода в

39

процессе удаления вещества с поверхности алмаза. Однако для выяснения механизма наноабляции требуется более детальных исследований. И в этом направлении первым шагом могло бы стать установление зависимости скорости наноабляции от количества кислорода в окружающей атмосфере.



Рисунок 1.17. KrF лазерное травление (наноабляция) монокристалла алмаза []

2.1 Лазерная система

Для облучения поверхности алмаза, а также проведения интерферометрических исследований динамики формирования и развития лазерно-индуцированных процессов в алмазе использовалась лазерная установка, принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.1. Лазерная система, включающая в себя титан-сапфировый лазер Tsunami (Ti:Al₂O₃, Tsunami, Spectra Physics) и регенеративный усилитель Spitfire (Spectra Physics), генерировала 100 фс импульсы на длине волны 800 нм, следующие с частотой 1 кГц. Для генерации второй и третьей гармоник ($\lambda = 400$ и 266 нм) использовались два нелинейных кристалла b-BaB $_2O_4$.



Рисунок 2.1. Схема лазерной установки: 1 – делитель, 2 – призма Глана, 3 – ячейка Поккельса, 4 – ослабитель, 5 – линия задержки, 6 – объектив, 7 – образец, 8 – объектив, 9 – коллимационная линза, 10 – интерферометр Саньяка, 11 – микроскопическая система, 12 – ССD камера

Для визуализации результатов воздействия излучения на образец была реализована методика пробного пучка. Лазерное излучение с помощью делителя (1) разделяется на две неравных по интенсивности части, одна из которых служит зондирующим, а вторая возбуждающим импульсом. Для управления импульсами предусмотрено специальное устройство, состоящее из двух призм Глана (2) и электрооптического затвора – ячейки Поккельса (3 на рис. 2.1). Призма Глана представляет собой комбинацию двух призм, дополняющих друг друга до прямоугольного параллелепипеда. Их изготавливают из одноосных анизотропных кристаллов. На выходе первой призмы по ходу луча (1 на рис. 2.2) излучение будет линейно поляризовано в вертикальной плоскости. Поскольку вторая призма (2 на рис. 2.2) повернута на 90° относительно первой, излучение не пройдет через неё. Однако при подаче импульса высокого напряжения на ячейку Поккельса (3 на рис. 2.2) плоскость поляризации повернется на угол, который зависит от длины самой ячейки. Её подбирают таким образом, чтобы обеспечить поворот плоскости поляризации на 90°, что позволяет возбуждающему лучу беспрепятственно пройти через вторую призму Глана (2 на рис. 2.2). Такая комбинация оптических элементов позволяет управлять импульсами возбуждения и работать как в режиме одноимпульсного, так и многоимпульсного возбуждения. Далее возбуждающий импульс лазерного излучения с помощью объектива (6) фокусируется на поверхности образца (7).



Рисунок 2.2. Призмы Глана (1, 2) и ячейка Поккельса (3)

Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца посредством асферической кварцевой линзы (6) с фокусным расстоянием 30 мм. Для нахождения распределения интенсивности в лазерном пятне на поверхности образца создавалась серия мелких кратеров при относительно высоких энергиях импульса в режиме испарительной абляции. Зависимость размеров этих кратеров от энергии позволила восстановить профиль плотности энергии пучка, который был близок к гауссовому с радиусом 2 мкм по уровню 1/e (рис. 2.3).



Рисунок 2.3. Расчёт радиуса лазерного пучка в каустике

Зондирующий импульс проходит через ослабитель (4), линию задержки (5) и просвечивает возбужденную область исследуемого материала (7) с боковой стороны. Линия задержки (5) представляет собой блок из двух зеркал, закрепленных на подвижном столике, что обеспечивает задержку во времени относительно импульса возбуждения в пределах от 0 до 330пс с шагом 3фс. За счёт изменения длины линии задержки можно менять момент прихода зондирующего импульса в исследуемую область и таким образом получать временную динамику индуцируемых процессов. В данной схеме временное разрешение определяется длительностью импульса и составляло 100 фс. Изображение области, подвергнутой лазерному воздействию, проецировалось (8-9) на плоскость ССD-камеры (12) с увеличением ~ 30, оцифровывалось и обрабатывалось.

Основным инструментом, позволяющим получать количественную информацию о состоянии вещества в процессе и после лазерного воздействия, служила фемтосекундная интерферометрия (10), методика измерений которой приведена далее в разделе 2.3. Состояние поверхности алмаза отслеживалась с помощью микроскопической системы (11), расположенной непосредственно на Образец лазерном столе. помощью 150-миллиметровой алмаза с

электромеханической подвижки мог перемещаться между зоной лазерной обработки и микроскопом.

Для проведения экспериментов с различным содержанием кислорода в окружающем газе алмаз помещался в вакуумную камеру. После предварительного разрежения атмосферы в камере проводилась откачка турбомолекулярным насосом. Для выхода на режим высокого вакуума осуществлялось снижение газовыделения поверхностей камеры и образца путем их прогрева до 170 °C, что позволило достичь уровня вакуума 10⁻⁷ Торр. Регулирование давления в камере обеспечивалось механическим вакуумным натекателем. Облучение образца осуществлялось 100 фс импульсами на второй гармонике титан-сапфирового лазера ($\lambda = 400$). Схема вакуумной установки приведена на рисунке 2.4. Лазерный луч расширялся с помощью телескопической системы, и затем фокусировался на поверхности образца 3-линзовым объективом с фокусным расстоянием 100 мм. $NA_{beam} = 0.1.$ Результирующая апертура луча достигла Распределение интенсивности лазерного пятна имело гауссов профиль с радиусом перетяжки пучка 2 мкм.



Рисунок 2.4. Схема вакуумной установки

В опытах использовались образцы монокристалла алмаза, выращенные с помощью плазмохимического осаждения (CVD) и механически отполированные с четырех сторон до оптического качества, с кристаллографическими ориентациями <100> и <110> и с близким уровнем примеси азота (от 0.5 ppm до 1 ppm). Данное обстоятельство, а также различные экспериментальные условия лазерного воздействия, влияли на абсолютное значение порога графитизации. Пороговое значение плотности лазерной энергии подбиралось экспериментально путем облучения алмаза большим количеством импульсов (1 миллион) и соответствовало максимальному значению плотности. В дальнейшем облучение образцов проводилось при плотностях энергии лазерного излучения ниже найденного многоимпульсного порога графитизации.

2.2 Оптическая микроскопия

Изменение топологии поверхности образца после лазерного воздействия исследовалось с помощью микроскопа New View 5000 (Zygo Corp.), принцип работы которого основан на интерференции белого света. Основной частью устройства является двухлучевые интерферометрические объективы, освещаемые источником с широким спектром (белый свет). Типичная структурная схема оптической системы интерференционного микроскопа приведена на рис. 2.5.

Интерференция в объективах создается делением белого света полупрозрачным зеркалом на два луча. Один луч отражается от внутренней высококачественной опорной поверхности, а другой – от измеряемой поверхности. Интерференция наблюдается только тогда, когда оптическая длина пути волновых фронтов от опорной и измеряемой поверхности – одинаковая. Профиль исследуемой поверхности сканируется вертикальным перемещением объектива с помощью пьезоэлектрического преобразователя, тем самым формируется картина рельефа исследуемой поверхности. Погрешность измерения профиля составляла менее 1 нм, что позволяло достоверно фиксировать изменения топологии поверхности образца в пятне облучения, происходящее в результате наноабляции. Характерные двумерный профиль и трехмерная модель наноабляционного кратера на поверхности алмаза приведены на рисунке 2.6.



Рисунок 2.5. Сканирующие интерферометры белого света [108]



Рисунок 2.6. Наноабляционный кратер, полученный на установке New View 5000 (Zygo Corp.)

2.3 Фемтосекундная интерферометрия

Для наблюдения и регистрации быстропротекающих лазерноиндуцированных процессов в алмазе был реализован метод фемтосекундной интерферометрии, в основе которого лежит техника накачки и зондирования фемтосекундными лазерными импульсами. Данный метод разрабатывался в ИОФ РАН [109].

На основе полученных интерферометрических изображений производился расчет изменения фазы и затем с помощью преобразования Абеля рассчитывался наведенный показатель преломления в возбужденной области. В этом разделе настоящей главы приводится описание данного метода.

2.3.1 Интерференция монохроматических волн

Интерференция – это явление пространственного перераспределения энергии в результате взаимодействия двух или нескольких волн, приводящее к взаимному усилению и ослаблению складываемых волн [110]. Рассмотрим распределение интенсивности света на некотором экране Э, расположенном в плоскости ХҮ (рис. 2.7) в результате суперпозиции двух монохроматических плоских волн с напряженностями E_1 и E_2 .



Рисунок 2.7. Интерференция монохроматических волн

Будем считать, что плоские волны E_1 и E_2 линейно поляризованы в одном направлении и имеют одинаковую частоту. В этом случае можно использовать скалярное представление для электрических полей этих волн. Комплексные амплитуды света, падающего в некоторую точку на экране, запишем в виде:

$$E_1 = a_1 \exp(i\varphi_1), \qquad E_2 = a_2 \exp(i\varphi_2),$$
 (2.1)

где a_1 , a_2 и φ_1 , φ_2 – амплитуды и фазы волн в точке наблюдения, соответственно. Полная комплексная амплитуда поля в точке равна сумме комплексных амплитуд отдельных волн

$$E = E_1 + E_2 = a_1 \exp(i\varphi_1) + a_2 \exp(i\varphi_2).$$
(2.2)

Результирующая интенсивность в точке наблюдения равна

$$I = E \cdot E^* = a_1^2 + a_2^2 + a_1 \cdot a_2 \cdot \{exp(i(\varphi_2 - \varphi_1) + exp(-i(\varphi_2 - \varphi_1))\}, (2.3)\}$$

Если ось X перпендикулярна направлению распространения волн E_1 и E_2 , то

$$I(y) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \Delta \varphi(y).$$
(2.4)

Максимумы интенсивности равны $I_{max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1I_2}$ и проявляются при разности фаз:

$$|\Delta \varphi| = 0, 2\pi, 4\pi, \dots$$
 (2.5)

Минимумы интенсивности равны $I_{min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1I_2}$ и проявляются при разности фаз:

$$|\Delta \varphi| = \pi, 3\pi, 5\pi, ...$$
 (2.6)

В любой точке интерференционной картины число *m*, определяемое соотношением

$$m = \frac{\Delta\varphi}{2\pi} \tag{2.7}$$

называется порядком интерференции в этой точке. Светлым полосам соответствуют целые порядки m = 0, 1, 2, ..., темным полосам - полуцелые, $m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, ...$

В случае, если $I_1 = I_2 = I_0$, то соотношение (2.4) принимает вид $I = 2I_0(1 + cos\Delta\varphi) = 4I_0cos^2(\frac{\Delta\varphi}{2})$ и интенсивность изменяется от минимального значения $I_{min} = 0$ до максимального $I_{max} = 4I_0$.

Пусть в точке начала координат разность фаз $\Delta \varphi = 0$ и интенсивность максимальна. Тогда разность хода между волнами в некоторой точке равна:

$$\Delta = y \cdot \sin\alpha, \tag{2.8}$$

где α - угол падения волны E_2 на плоскость ХҮ (см. рис. 2.7), а разность фаз –

$$\Delta\varphi(y) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \frac{2\pi}{\lambda} y \cdot \sin\alpha, \qquad (2.9)$$

где λ - длина волны. На основании (2.7) и (2.9) координаты точек, в которых интенсивность максимальна или минимальна, определяются соотношением $y_m = \frac{m\lambda}{sin\alpha}$. Тогда для расстояния между двумя соседними максимумами или минимумами – периода полос Λ – получим:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin\alpha} \,. \tag{2.10}$$

Таким образом, интерференционная картина на экране состоит из чередующихся прямолинейных светлых и темных полос (рис. 2.7), называемых интерференционными полосами. Они находятся на равных расстояниях друг от друга Λ и направлены перпендикулярно плоскости распространения интерферирующих волн. Такая картина называется картиной интерференционных полос конечной ширины.

Если обе волны распространяются в направлении оси Z ($\alpha = 0$), то полосы имеют период $\Lambda = \infty$ и во всем сечении светового пучка наблюдается одна интерференционная полоса, I = const. Величина интенсивности будет зависеть от разности фаз, $\Delta \varphi = const$, интерферирующих пучков. Такие условия наблюдения интерференционных картин называются режимом полос бесконечной ширины.

Если теперь на пути одной из волн помещен оптически неоднородный объект (фазовый объект), то возникает дополнительная разность фаз $\Delta \Phi(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} \int (n(x, y, z) - n_0) dl$, где n – показатель преломления объекта, n_0 – показатель преломления среды, и интегрирование ведется вдоль распространения луча. В этом случае распределение интенсивности в плоскости экрана принимает вид:

$$I(y) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2 \cos[\Delta \varphi(y) + \Delta \Phi(x, y)]}.$$
 (2.8)

Независимо от режима работы интерферометра, фазовый объект будет обнаружен на интерференционной картине, поскольку вносимая им разность фаз $\Delta \Phi(x, y)$ связана с геометрическими размерами и формой объекта, а также пространственным распределением показателя преломления n(x, y, z) внутри объекта.

2.3.2 Интерферометр Саньяка

После того как зондирующий импульс проходит через исследуемый образец (рис. 2.1), он направляется через объектив в интерферометр Саньяка [111] 9, схема которого изображена на рисунке 2.8. Интерференционная картина в данной схеме получается в результате поперечного относительно друг друга смещения двух световых пучков, распространяющихся по одному и тому же оптическому пути в противоположных направлениях.



Рисунок 2.8. Ход лучей в интерферометре Саньяка

Зондирующий импульс с помощью светоделителя Д разделяется на два бокового интерферирующих пучка. Для осуществления сдвига пучков используется оптический клин К с малым углом α между отражающими плоскостями. Благодаря этому на выходе происходит поперечное смещение интерферирующих пучков, и волновые фронты обоих пучков оказываются под углом друг к другу. В результате пучки сформируют интерференционную картину в области их перекрытия, которая будет представлять собой периодически чередующиеся темные и светлые полосы. Для того чтобы перевести интерферометр в режим широкой полосы, необходимо повернуть одно из зеркал на малый угол α вокруг оси перпендикулярной плоскости рисунка, что делает распространение пучков параллельным, сохраняя при этом боковой сдвиг.

Два интерферирующих пучка несут в себе информацию о фазовом объекте. Волновой фронт обоих пучков состоит из двух частей: деформированной области (предметная) и недеформированной (опорная) фазовым объектом. За счет бокового сдвига происходит наложение предметной части одного пучка на опорную второго пучка. На рис. 2.9 можно видеть, что наложение опорной и предметной частей происходит в двух местах (области 1 и 2). В результате, на интерференционной картине сформируются два симметричных изображения одной и той же области оптической неоднородности.



Рисунок 2.9. Наложение опорной и предметной частей пробного пучка

Значение интенсивности при интерференции опорной и предметной частей пучков запишется в виде (см. раздел 2.3.1)

$$I = I_r + I_{prb} + 2\sqrt{I_r I_{prb}} \cos[\Delta \varphi + \Delta \Phi], \qquad (2.9)$$

где $\Delta \varphi$ – расстройка интерферометра, $\Delta \Phi$ – разность фаз, вносимая фазовым объектом. При настройке интерферометра в режиме широкой полосы добиваются разности хода между интерферирующими пучками $\lambda/_4$, что соответствует сдвигу фаз $\Delta \varphi = \pi/2$. В случае отсутствия каких-либо фазовых объектов на оптическом пути зондирующего пучка значение интенсивности в каждой точке будет постоянным и примет вид

$$I = I_G = I_r + I_{prb}.$$
 (2.10)

Это значение интенсивности картины соответствует уровню G на рис. 2.10. Оптические неоднородности вносят фазовую задержку $\Delta \Phi$. При этом начальный сдвиг фаз $\Delta \varphi$, равный $\pi/2$, приводит к тому, что при формировании интерференционной картины в области *1* разность хода между пучками уменьшается. Если электромагнитные колебания оказываются в фазе, то результирующая интенсивность максимальна и равна I_{max} (см. раздел 2.3.1), что соответствует уровню W. В области 2 разность хода между пучками увеличивается и, соответственно, интенсивность картины в этой области стремится к минимальному значению интенсивности I_{min} – уровень B.



Рисунок 2.10. Интерференционная диаграмма

Неоднородная оптическая плотность исследуемого объекта может вызывать рассеяние света. Кроме того, лазерно-индуцированная область может работать не только, как фазовый объект, но и вызывать абсорбцию света. Для того чтобы учесть эти эффекты при восстановлении разности фаз вместе с интерферограммами записывались теневые фотографии возбужденной области, для чего на пути между зеркалами 3₁ и 3₂ интерферометра вводилось дополнительное двустороннее зеркало.

2.3.3 Обработка интерферограмм

Как было уже сказано, в интерферометре Санька зондирующая волна разделяется на две части – предметную и опорную волны с напряженностями E_{prb} и E_r соответственно, каждая из которых несет в себе информацию о состоянии вещества. Пример типичного интерференционного изображения в режиме широкой полосы представлен на рис. 2.11. На фотоснимке четко различимы два одинаковых изображения возбужденной области, различающихся по яркости. В разделе 2.3.2 были пояснены причины такого различия.



Рисунок 2.11. Интерференционный снимок лазерного возбуждения в алмазе

Результат интерференции предметной и опорной частей с интенсивностями *I*_{prb} и *I*_r, соответственно, учитывая степень когерентности волн и коэффициент пропускания, запишется следующим образом

$$I = I_r + I_{prb}T + 2\sqrt{I_r I_{prb}T} |\gamma(\tau)| \cos(\Delta\varphi_G + \Delta\Phi(x, y)), \qquad (2.11)$$

где $\Delta \Phi(x, y)$ – разность фаз, вносимая плазмой, $|\gamma(\tau)|$ – степень когерентности, $\Delta \varphi_G$ – разность фаз, обусловленная тем, что интерферометр настроен на уровень *G* в режиме широкой полосы (см. рис. 2.10), *T* – коэффициент пропускания. Для нахождения коэффициента пропускания *T* были сняты также теневые фотографии. Пример теневого снимка приведен на рис. 2.12.



Рисунок 2.12. Теневой снимок лазерного возбуждения в алмазе

Зная значения яркости серого фона S и возбужденной области I_s на теневом снимке, коэффициент пропускания T может быть посчитан следующим образом

$$T = 1 + 2\frac{(I_s - S)}{S - D},$$
(2.12)

где *D* – «паразитное» значение яркости, обусловленное конструкцией измерительно-регистрирующего устройства.

В отсутствие фазового объекта максимальное *W* и минимальное *B* значения (см. рис. 2.10) интенсивности интерференционного изображения равны

$$W = I_r + I_{prb} + 2\sqrt{I_r I_{prb}} |\gamma(\tau)| = 2I_0(1 + |\gamma(\tau)|), \qquad (2.13)$$

$$B = I_r + I_{prb} - 2\sqrt{I_r I_{prb}} |\gamma(\tau)| = 2I_0(1 - |\gamma(\tau)|).$$
 (2.14)

Отсюда можно определить степень когерентности:

$$|\gamma(\tau)| = \frac{1}{2} \frac{W - B}{S - D}$$
(2.15)

Теперь определим разность фаз $\Delta \varphi_G$ предметной и опорной волн. В режиме широкой полосы интерферометра в отсутствие возбужденной области значение яркости I_G интерференционной картины на уровне G определяется выражением

$$I_G = 2I_0(1 + |\gamma(\tau)| \cos\Delta\varphi_G), \qquad (2.16)$$

откуда следует, что

$$\cos\Delta\varphi_G = 2\frac{I_G - S + D}{W - B}.$$
(2.17)

Когда определены все необходимые величины, значение интенсивности возбужденной области (2.14) может быть переписана в виде

$$I = I_0(1+T) + 2I_0\sqrt{T} |\gamma(\tau)| \{\cos\Delta\Phi(x,y)\cos\Delta\varphi_G - \sin\Delta\varphi_G\sin\Delta\Phi(x,y)\}.$$
 (2.18)

Учитывая, что $\Delta \Phi(x, y) \ll 1$, можно положить соз $\Delta \Phi(x, y) \approx 1$. Тогда

$$I = I_0(1+T) + 2I_0\sqrt{T} |\gamma(\tau)| \left\{ \frac{I_G - 2I_0}{2I_0 |\gamma(\tau)|} - \sin\Delta\varphi_G \sin\Delta\Phi(x, y) \right\}.$$
 (2.19)

Таким образом, из уравнения (2.22), описывающего распределение интенсивности света в интерференционной картине, можно найти сдвиг фаз $\Delta \Phi(x, y)$:

$$sin\Delta\Phi(x,y) = \frac{2I + 2I_G\left(1 - \sqrt{T}\right) - (S - D)\left(1 + T - 2\sqrt{T}\right)}{\sqrt{T}(W - B)sin\Delta\varphi_G},$$
(2.20)

где $\Delta \varphi_G$ может быть получено из (2.20).

2.3.4 Восстановление пространственного распределения показателя преломления

Для того чтобы по двумерной проекции фазы $\Phi(x, y)$ найти трехмерное распределение показателя преломления n(x, y, z) объекта, необходимо обладать априорной информацией об этом объекте. В случае, когда этот объект обладает

цилиндрической симметрией, то в каждом поперечном сечении функция n(r) одномерна (рис. 2.13). Просветим такой объект перпендикулярно его оси, т.е. вдоль хорд его поперечного сечения в направлении *Z*. Тогда при фиксированном значении суммарный набег фазы вдоль каждой хорды, пересекающей поперечное сечение, будет зависеть только от *x*:

$$\Phi(x) = \frac{2\pi}{\lambda} \int n(r) dz. \qquad (2.21)$$



Рисунок 2.13. Цилиндрически симметричный объект

Произведя замену переменных ($z = \sqrt{r^2 - x^2}$), получим выражение

$$\Phi(x) = \frac{4\pi}{\lambda} \int_{x}^{\infty} \frac{n(r)rdr}{\sqrt{r^2 - x^2}},$$
(2.22)

являющееся интегральным преобразованием Абеля [112], решение которого известно:

$$n(r) = -\frac{\lambda}{2\pi^2} \int_r^\infty \frac{\Phi'(x)dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}.$$
 (2.23)

Таким образом, обратное преобразование можно использовать для восстановления функции по её двумерной проекции. Однако восстановление показателя преломления по (2.26) является сложной численной задачей. При применении данного преобразования на экспериментальных данных возникают две основные проблемы. Во-первых, подынтегральная функция в (2.26) при x = r расходится. Во-вторых, операция дифференцирования по экспериментальным данным некорректна, что создает большую ошибку вычислений.

Вместе с тем, преобразование Абеля является членом так называемого цикла Фурье — Хенкеля — Абеля [113]:

$$FA = H, \tag{2.27}$$

А – преобразование Абеля, *F* – преобразование Фурье, *H* – преобразование
 Ханкеля. Следовательно, преобразование Абеля можно заменить
 соответствующим последовательным преобразованием Фурье и Ханкеля:

$$A^{-1} = H^{-1}F. (2.28)$$

Тогда

$$n(r) = \frac{1}{k} \cdot H^{-1} \{ F\{\Phi(\mathbf{x})\} \}, \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$
 (2.29)

Раскрыв операторную запись и перейдя в полярную систему координат, получим выражения для распределения показателя преломления [112]:

$$n(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{\infty} G(\omega) \omega J_{0}(\omega r) d\omega. \qquad (2.30)$$

Здесь $G(\omega)$ – непрерывное Фурье-преобразование проекции фазы $\Phi(x)$, а $J_0(\omega r)$ – функция Бесселя первого рода нулевого порядка :

$$J_{0}(\omega r) = \frac{2}{\pi} \int_{r}^{\infty} \frac{\sin(\omega x)}{\sqrt{x^{2} - r^{2}}} dx.$$
 (2.31)

Проведя дискретизацию, окончательно получим формулы, применимые для обработки экспериментальных данных:

$$n(r) = \frac{\alpha^2 \pi}{2nR} \sum_{l=1}^{n} lG(\alpha l) J_0\left(\frac{\alpha i l \pi}{n}\right),$$

$$G(\alpha l) = \sum_{j=-n}^{n-1} \Phi(x_j) cos\left(\frac{\alpha j l \pi}{n}\right),$$

$$\Delta \omega = \frac{\alpha \pi}{R}.$$
(2.32)

Данный метод применяется, например, при реконструкции изображений по проекциям при диагностике плазмы [114-118] и визуализации заряженных частиц [119, 120].

Таким образом, данные фемтосекундной интерферометрии позволяют регистрировать возмущения электронной подсистемы тела путем восстановления изменения показателя преломления среды, вызванное лазерным излучением. В случае прозрачных твердых тел изменение показателя преломления интенсивными лазерными импульсами может происходить в результате, по крайней мере, двух эффектов – оптического эффекта Керра [121] и генерации электрон-дырочной плазмы. Эти процессы будут рассмотрены в следующей главе.

2.4 Фотолюминесцентная спектроскопия

Спектры фотолюминесценции измерялись на Рамановском спектрометре Horiba JobinYvon LabRAM HR800, позволяющий среди прочего производить оценку степени кристалличности вещества и структурного состояния. Спектрометр оборудован встроенным He-Ne лазером (Р_{тах} = 20мВт, λ = 632.8 нм) и доукомплектован внешним Ar+ лазером (P_{max} = 200мВт,) с перестраиваемой длиной волны в интервале от 454 до 514 нм. В состав рамановского спектрометра входит высокостабильный микроскоп Olympus BX41, локальность анализа (размер зонда) составляет 1 мкм. Рамановский спектрометр имеет возможность регистрирования фотолюминесценции при комнатной температуре, спектра ЧТО позволяет идентифицировать примесно-вакансионные центры в минералах. По спектрам комбинационного рассеяния, могут быть оценены в ряде случаев особенности структурной упорядоченности вещества, например, степень упорядоченности атомов графита и соотношение графитовой и алмазной фаз.

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА НАНОАБЛЯЦИИ МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА

3.1 Возбуждение электронной подсистемы монокристалла алмаза при наноабляции и скорости наноабляции

Техника фемтосекундной интерферометрии позволяет отслеживать степень лазерно-индуцированных возмущений электронной подсистемы среды посредством измерения наведенной лазерным импульсом поляризации вещества. Имеется два канала такой поляризации при облучении прозрачных твердых тел интенсивными лазерными импульсами. Первый из них это оптический эффект Керра, который в алмазе обусловлен деформацией электронных орбиталей и являющийся следствием нелинейности 3-го порядка. Для кубичной нелинейной среды, в том числе алмаза, характерна следующая зависимость мгновенного показателя преломления от напряженности поля:

$$n = n_0 + n_2 |E|^2, (3.1)$$

где n_0 – показатель преломления, n_2 – нелинейный показатель преломления, $|E|^2$ – интенсивность лазерного поля. Следовательно, увеличение интенсивности поля приводит к увеличению поляризуемости среды. Для алмаза $n_2 \approx 2 \cdot 10^{-15}$ см²/Вт ($\lambda = 407$ нм), что позволяет наблюдать на используемой установке керровский отклик при интенсивности лазерного импульса более 10^{11} Вт/ см².

Вторым источником наведенной поляризации являются фотоиндуцированные переходы и формирование электрон-дырочной плазмы. В соответствии с моделью Друде-Лоренца появление свободных носителей приводит к пропорциональному уменьшению *n* на величину:

$$\Delta n = -\frac{2\pi e^2 N_e}{n_0 \omega^2 m^*},\tag{3.2}$$

где ω — частота лазерного излучения, $m^* = 0,5m_e$ — эффективная оптическая масса носителей, N_e — их концентрация, e и m_e — заряд и масса электрона.

Для установления механизма поглощения лазерного излучения монокристаллом алмаза были проведены интерферометрические измерения состояния возбужденной области. Для уменьшения влияния нелинейных искажений пучка измерения электрон-дырочной плазмы проводились в точке, ближайшей к поверхности образца. Возбуждение алмаза производилась тремя гармониками $\lambda = 266, 400$ и 800 нм в широком диапазоне плотности энергии. На интерферометрических изображений основе полученных с помощью преобразования Абеля рассчитывался наведенный показатель преломления, и затем в соответствии с (3.2) рассчитывалось число свободных носителей, то есть концентрация возбужденных связей в кристалле. В результате была получена зависимость концентрации плазмы от плотности лазерной энергии для трех гармоник (рис. 3.1). Эти данные показывают, что доминирующим механизмом возбуждения в алмазе является многофотонное поглощение. Для основной гармоники 800 нм степень возбуждения увеличивается пропорционально четвертой степени плотности энергии излучения и второй степени – для второй и третьей гармоник (400 и 266 нм). Дальнейшее увеличение энергии импульсов приводит к поверхностной абляции алмаза. Такая степенная зависимость соответствует многофотонным межзонным переходам: прямому переходу для 266 нм и непрямым для 400 и 800 нм.



Плотность энергии F, Дж/см²

Рисунок 3.1. Зависимость концентрации электро-дырочной плазмы от плотности лазерной энергии; точками обозначены данные эксперимента, линиями – полиномиальная аппроксимация

Таким образом, в рассматриваемом диапазоне плотности энергии лазерного излучения общее количество возбужденных связей определяется соотношением:

$$N_e = \frac{\beta_k}{k\hbar\omega} \frac{F^k}{\tau_{las}^{k-1}},\tag{3.3}$$

где k — число поглощенных фотонов с энергией ћ ω , τ_{las} — длительность импульса, β_k — коэффициент нелинейного поглощения. В таблице 2 приведены значения β_k , рассчитанные из (3.3).

Таблица 2. Коэффициенты многофотонного поглощения в алмазе

λ	k	β_k
266 нм	2	0.9 · 10 ⁻⁹ см/Вт ⁻¹
400 нм	2	$4.5 \cdot 10^{-11}$ см/Вт ⁻¹
800 нм	4	$7.6 \cdot 10^{-39} \text{ cm}^{5}/\text{Bt}^{-3}$

Для выявления роли механизма поглощения света в процессе наноабляции были получены скорости травления алмазной поверхности при различных плотностях энергии лазерных импульсов. Скорость травления r алмаза была рассчитана на основе данных по глубинам кратеров, измеренных после лазерной обработки с помощью интерференционного микроскопа с нанометровым разрешением (New View 5000, Zygo, CША), как отношение глубины к количеству импульсов. На рис. 3.2 показана зависимость скорости травления алмаза r от плотности лазерной энергии *F*. Облучение образца импульсами, плотность энергии которых превышала некоторого порогового значения F_{th}, приводило к разрушению решетки алмаза, в результате чего поверхность подвергалась графитизации и последующей абляции с характерными скоростями более 1 нм/имп. В этом режиме процесс абляции является термостимулированным и обусловлен поглощением света графитизованной фазой (коэффициент поглощения $\alpha \sim 10^6$ см⁻¹). Скорость абляции слабо зависит от длины волны излучения и аппроксимируется логарифмической зависимостью $r_{abl} \cong 1/\alpha \cdot \ln(F/F_{th})$. Для всех длин волн многоимпульсный порог абляции составил $F_{th} = 2 \, \text{Дж/см}^2$.

В случае, когда $F < F_{th}$, происходит резкое падение скорости травления r_{nano} алмаза (менее 10⁻² нм/имп) и процесс графитизации останавливается. Важно отметить, что в этом режиме наноабляции скорость травления поверхности определяется не только лазерной энергией, но также и значением длины волны излучения. Отметим, что в случае ближнего инфракрасного (800 HM) фемтосекундного излучения никаких следов воздействия на поверхности алмаза обнаружено не было. Вместо этого появляются графитизованные области, формирующиеся глубоко в объеме алмаза и образующие длинную нить, которая постепенно приближается к поверхности образца. Причиной этому являются низкие поглощающие потери и высокая нелинейность Керра, приводящие к сильной самофокусировке лазерного пучка внутри объема алмаза. Для второй и третьей гармоник скорость наноабляции имеет степенную зависимость от плотности энергии с порядком равным четырем. Принимая во внимание

двухфотонный процесс поглощения, можно сделать вывод, что скорость наноабляции в случае фемтосекундных импульсов с длиной волны 400 и 266 нм пропорциональна квадрату числа фотовозбужденных связей на поверхности, $r_{nano} \sim N_e^2$.



Рисунок 3.2. Скорость лазерного травления в абляционном и окислительном режимах в зависимости от плотности лазерной энергии

На основе полученных данных r = r(F) и $N_e = N_e(F)$ и (3.3) можно получить точное соотношение между количеством удаленных атомов углерода $N_{ox} = rN$ ($N = 1.75 \cdot 10^{23}$ см⁻³ – атомная плотность алмаза) с поверхности алмаза и количеством возбужденных связей N_e (рис. 3.3). Из рисунка 3.3 видно, что вероятность фотоиндуцированной десорбции углерода не зависит от длины волны (и связанных с ней особенностей фотоиндуцированных переходов), а определяется исключительно количеством возбужденных носителей. Этот факт может быть обусловлен тем, что фемтосекундное облучение вызывает фотохимическую реакцию на поверхности алмаза, в которой ключевым фактором становится взаимодействие поверхностных атомов углерода с атмосферным кислородом.



Рисунок 3.3. Число N_{ox} атомов верхнего слоя, окисленных за один лазерный импульс, в зависимости от N_e фотовозбужденных связей. N_{ox} рассчитывается как N_{ox} = rN (N = 1,75*10²³ см⁻³).

3.2 Наноабляция монокристалла алмаза в условиях вакуума

Результаты, приведенные в разделе 3.1 настоящей главы, а также ранние исследования [12, 14, 17] указывают на то, что наноабляционное травление алмаза предположительно происходит в результате фотостимулированной реакции окисления поверхностных атомов углерода. В процессе нелинейного поглощения лазерного излучения происходит возбуждение электронной подсистемы алмаза, приводящее к образованию свободных возбужденных состояний на поверхности. В присутствие кислородсодержащих групп такие лазерно-индуцированные поверхностные атомы углерода способны вступить в реакцию окисления. Полученные таким образом оксиды углерода десорбируются, что приводит к постепенному удалению вещества из облученной области. Для верификации данной гипотезы были проведены эксперименты по наноабляции в условиях дефицита атмосферного кислорода.

В данных экспериментах использовалась вторая гармоника ($\lambda = 400$ нм) Ti:Sapphire лазера. Образец алмаза помещался в вакуумную камеру. После атмосферы в предварительного разрежения камере проводилась откачка Для выхода на турбомолекулярным насосом. режим высокого вакуума осуществлялось снижение газовыделения поверхностей камеры и образца путем прогрева до 170°С, что позволило достичь уровня вакуума порядка 10⁻⁷ Торр. Регулирование давления в камере обеспечивалось механическим вакуумным натекателем. Чтобы избежать стохастической графитизации алмаза, было выбрано значение плотности лазерной энергии приблизительно 3 Дж/см², что на 20% меньше порога графитизации, измеренного в вакууме для 10 миллионов импульсов облучения. Отметим, что значение порога графитизации заметно зависело от давления: 3.4 Дж/см² при 10⁻⁷ Торр и 5.8 Дж/см² при нормальном давлении. Этот эффект увеличения значения порога графитизации с увеличением давления согласуется с проведенным исследованием по фотографитизации алмаза [122], в котором было показано, что макрографитизация проходит через стадию фотостимулированного образования графитовых зародышей или капель. Такие графитовые капли, образовавшиеся в результате фотоионизации и последующего перехода алмаза в графит вокруг изначально присутствовавших точечных дефектов, увеличиваются в процессе поглощения лазерной энергии в размерах до критического значения (≈ 15 нм). Рост графитовых зародышей приводит к увеличению поглощения, что ведет к росту температуры до значения, необходимого для тепловой графитизации и соответствующего критическому размеру графитовой капли. Если скорость травления графитовых зародышей в процессе окисления будет превосходить скорость их роста, то графитизация не произойдет. Это явление мы и наблюдаем в изменении порога графитизации при различном давления окружающего газа.

На рисунке 3.4 приведена зависимость скорости наноабляции алмаза от давления окружающей среды, которая оказалась немонотонной. В диапазоне давлений от атмосферного до 10⁻³ Торр скорость наноабляции остается

постоянной, однако при дальнейшем разрежении атмосферы до 10⁻⁵ Торр происходит резкий рост (до 20 раз) эффективности удаления материала. Ниже этого критического значения давления наблюдается практически линейное уменьшение скорости наноабляции с уменьшением давления.

Отличительные особенности наноабляции при разных давлениях окружающей среды проявляются также в рельефе образующихся в процессе наноабляции кратеров. На рисунке 3.5 видно, что если при давлении 10^{-5} Торр формируется глубокий кратер с профилем, близким к гауссовому распределению интенсивности излучения в пучке, то при давлении 10^{-6} Торр дно кратера уплощается, а при 10^{-7} Торр в центре кратера появляется возвышенность.



Рисунок 3.4. Скорость наноабляции монокристалла алмаза при различном давлении окружающего воздуха



Рисунок 3.5. Типичные 2D профили наноабляционных кратеров, полученных при различных давлениях окружающей среды. Во всех случаях плотность энергии составляла 80% от порога графитизации в вакууме; дозы облучения одинаковы: 10 миллионов импульсов

Такое сложное поведение (рис. 3.4) зависимости скорости наноабляции от давления окружающей среды может быть объяснено, если положить в основу процесса наноабляции фотохимический механизм окисления поверхности алмаза наряду с другими факторами, о которых будет говориться ниже. В области давлений ниже 10⁻⁵ Торр сказывается дефицит атмосферного кислорода, выступающий в роли окислителя, что приводит к линейному в зависимости от давления поведению скорости травления. Действительно, в случае ограниченного количества окислителя скорость травления будет главным образом определяться скоростью подвода молекул кислорода к облученной области из окружающего газа. В то же время, экспериментальные данные показывают, что при давлении 10⁻⁷ Торр скорость наноабляции несколько выше прогнозируемого линейным законом значения. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в условиях дефицита атмосферного кислорода основным путем, через который кислород может область поступать В лазерного возбуждения, становится диффузия

67

адсорбированного кислорода на поверхности алмаза. Это предположение находит свое подтверждение в специфических изменениях профиля наноабляционных кратеров (рис. 3.5), о которых говорилось выше. Такая неравномерность наноабляции возникает в случае поверхностной диффузии окислителя, когда наличие градиента поверхностной концентрации кислорода, вызванного процессом окисления, приводит к усредненному движению адсорбированного кислорода в направлении, противоположном градиенту, т.е. к центру области облучения.

Увеличение давления вплоть до атмосферного, казалось бы, должно привести к насыщению процесса наноабляции. Очевидно, что увеличение эффективности окисления с ростом давления будет происходить до тех пор, пока количество оборванных связей на поверхности алмаза В результате фотовозбуждения, т.е. активированных атомов, способных вступить в химическую реакцию с кислородом, будет превосходить количество имеющегося в области возбуждения кислорода. В противном случае, излишек кислорода не будет задействован в химической реакции и процесс наноабляции выйдет на насыщение. Однако вместе с насыщением мы наблюдаем (рис. 3.4) резкое падение эффективности окисления атомов углерода. По нашему мнению, это связано с формированием акваслоя на гидрофильной поверхности алмаза, препятствующий алмазной проникновению молекулярного кислорода к поверхности И подавляющий химическую реакцию алмаз-кислород.

Ранее были проведены исследования [123-127], посвященные термическому травлению алмаза в присутствии кислорода, в которых было обнаружено, что добавление водяного пара замедляет процесс окисления. В работе [123] были измерены скорости окисления монокристалла алмаза в диапазоне температур от 650° до 1350°С. Из полученных зависимостей была определена энергия активации для чистой реакции алмаз-кислород, которая составила 55 ккал/моль. При добавлении 2.5% водяного пара к кислороду скорость реакции окисления замедлялась, и измеренная энергия активации составила уже 75 ккал/моль.

Аналогичное воздействие молекул воды в отношении термического травления алмазной поверхности молекулярным кислородом наблюдалось в исследованиях [124-127]. В этих работах добавление воды связывается с образованием молекулярных комплексов на поверхности алмаза, таких как -OH, что сказывается на механизме травления. Данные по спектроскопии термической десорбции [128] и инфракрасной спектроскопии [129] показали, что вода адсорбируется на алмазе, образуя гидроксильные, эфирные и карбонильные группы даже при комнатной температуре. Наличие гидроксильных групп на гранях алмаза подтверждается данными по поверхностной рентгеновской дифракции [130]. Эксперименты в приведенных выше работах указывают, что вода является хорошим ингибитором окисления, возможно из-за формирования -OH групп на поверхности алмаза, которые насыщают оборванные углеродные связи и тем самым стабилизируют алмазную поверхность. Это объясняет, в том числе, и увеличение энергии активации в [123].

Отметим, что в приведённых выше исследованиях рассматривалось влияние водяного пара на процесс окисления. В нашем случае эксперименты проводились при комнатной температуре, т.е. следует учитывать формирование толстого акваслоя на поверхности образца, который будет физически препятствовать продвижению кислорода к поверхности алмаза. Ранее в работах [131-137] была рассмотрена роль водного слоя на поверхности алмаза с точки зрения электропроводности алмазной поверхности. В частности, в работе [138] на основе данных электроосмотических измерений была рассчитана толщина неподвижного слоя воды вблизи поверхности алмаза, которая составила порядка 95 Å (~30 монослоев). Такой толстый слой воды приведет к падению вероятности адсорбции кислорода, который должен не только найти оборванную углеродную связь, но и достичь поверхности образца. Следовательно, стоит ожидать, что акваслой, уменьшая диффузию молекул кислорода, будет сильнее подавлять травление алмазной поверхности, чем в случае водяного пара в экспериментах при высокотемпературном нагреве образца. Таким образом, наличие акваслоя

69

уменьшает вероятность окисления атомов углерода. Поэтому, несмотря на то, что в диапазоне давлений от 10⁻³ Торр до атмосферного имеется избыток кислорода, эффективность процесса наноабляции оказывается крайне низкой.

Резкое падение скорости наноабляции, наблюдаемое в нашем эксперименте при давлении 10^{-3} Торр, соответствует адсорбции монослоя на поверхности алмаза. Действительно, исходя из молекулярно-кинетической теории газов, можно оценить плотность потока частиц *J* [139]:

$$J = 3.51 \cdot 10^{22} P / \sqrt{TM}, \tag{3.4}$$

где *J* имеет размерность см⁻²с⁻¹, давление *P* выражается в Торр, температура *T* - в кельвинах, а *M* - молекулярная масса. Из этого выражения следует, что за время между лазерными импульсами (1 мс) будет сформирован единичный завершенный атомный слой (10^{15} cm⁻²) при давлении порядка 10^{-3} Торр.

По-видимому, частичное формирование акваслоя начинает происходить уже при давлении 10^{-5} Торр. В ходе исследований было обнаружено, что при давлении 10^{-5} Торр процесс наноабляции является неустойчивым. На рисунке 3.6 приведен результат длительного облучения (~ 26 часов после термической дегазации вакуумной камеры) образца. Из графика видно, что по истечении времени (~ 16 часов) скорость наноабляции падает до величин, характерных для облучения в воздухе, причём со временем может происходить спонтанное восстановление скорости наноабляции. Аналогичное падение может наблюдаться при понижении энергии импульса на величину порядка 10 - 20% (рис. 3.7). При дальнейшем уменьшении плотности энергии зависимость скорости наноабляции следует степенному закону с показателем степени 4, также характерному для облучения в воздухе. Такое неустойчивое поведение во времени и в зависимости от энергии излучения, судя по всему, является результатом действия двух противоположных тенденций: адсорбции молекул воды на поверхности алмаза и их испарения в результате лазерного нагрева.



Рисунок 3.6. Нестабильность скорости наноабляции во времени при начальном формировании водного слоя.



Рисунок 3.7. Нестабильность скорости наноабляции при уменьшении энергии лазерного излучения при начальном формировании водного слоя.

3.3 Физико-химический механизм наноабляции монокристалла алмаза

Полученные в предыдущих разделах (3.1 и 3.2) результаты позволяют сформулировать основные принципы фотоиндуцированной химической реакции окисления, лежащей в основе процесса наноабляции алмаза. При поглощении лазерного излучения передаваемая энергия решетке алмаза создает более или менее сильное возмущение электронной подсистемы кристалла алмаза. Возбужденные электроны покидают связывающие орбитали и переходят в несвязывающие или даже антисвязывающие состояния. Это приводит к "активации" поверхностных атомов N_{act} алмаза, и, как принято считать, этим активированным атомам становится легче вступить в реакцию с окислителем, чем другим, которые прочно связаны с решеткой. Следовательно, в присутствии кислородсодержащих групп, адсорбированных на поверхности алмаза, лазерное излучение может привести к реконфигурации химических связей и последующему образованию молекул СО и/или CO₂. Сформированные таким образом оксиды десорбируются, что приводит к постепенному удалению вещества из облученной области.

Как правило, конкретная химическая реакция проходит через ряд элементарных преобразований, высвобождая или накапливая энергию. Первым этапом окисления алмаза является диссоциация молекулярного кислорода на поверхности, которая оказывается эффективной даже при комнатной температуре [140]. Хемосорбция кислородных групп приводит к насыщению оборванных связей, в результате чего образуются эфироподобные мостики [140] или кетоновые внешние группы [142]. Следующим этапом становится десорбция С – О групп, которая гипотетически состоит из шести элементарных превращений, включая β -деление связи С – СО, образование димерной связи С – С и разрыв второй связи С – СО [142]. Данные переходы включают в себя разрыв двух ковалентных связей, удерживающие верхний С атом и характеризующиеся высоким активационным барьером ($\approx 1.1 - 1.7$ эВ) [143]. Очевидно, что при комнатной температуре вероятность преодоления этих барьеров посредством тепловых флуктуаций близка к нулю, тогда как фотоактивация может способствовать разрыву связей, и тогда вся
реакция в целом может продолжиться последовательно по цепочке. Описанный процесс может быть записан следующим образом:

$$\frac{C}{C} \subset C = O \xrightarrow{2\hbar\omega + 2\hbar\omega}_{activation} : C = O \xrightarrow{desorption} C \equiv O.$$

Фоторасщепление двух связей С – С является независимыми событиями и, как правило, могут происходить одновременно или последовательно в течение одного лазерного импульса. Тем не менее, время, необходимое для перестройки атомов под действием некомпенсированных внутренних кулоновских сил, составляет примерно один период колебаний решетки (~ 1 пс). Поэтому в случае фемтосекундного излучения последовательный ход реакции невозможен. Следовательно, должно происходить параллельное возбуждение обеих связей С – С, а значит поверхностный атом углерода должен поглощать свет дважды в течение действия фемтосекундного лазерного импульса. Таким образом вероятность такого двойного фотовозбуждения будет пропорциональна N_e^2 , т.е. $N_{act} \sim N_e^2 \sim F^4$, что было продемонстрировано в проведенных нами экспериментах.

3.4 Структурирование поверхности монокристалла алмаза в режиме наноабляции

Отличительными особенностями обработки поверхности алмаза в режиме наноабляции являются, во-первых, отсутствие видимой графитизации и, вовторых, высокая прецизионность обработки в силу чрезвычайно малых скоростей удаления материала (меньше атомарного слоя за импульс). Однако для формирования нанорельефа алмазных оптических элементов требуется также высокая регулярность структурирования отдельных структурных элементов (кратеров, канавок и т.д.). Поэтому важной задачей является проверить насколько стабильно происходит травление поверхности алмаза и установить вклад основных факторов, влияющих на данную стабильность. Такими факторами являются флуктуации энергии лазерного излучения от импульса к импульсу и неоднородность структуры кристалла в различных точках поверхности.

Влияние флуктуаций энергии лазерного излучения можно установить, проследив корреляцию между скоростью наноабляции и плотностью энергии в пятне. В экспериментах использовалась третья гармоника ($\lambda = 266$ нм) Ti:Sapphire лазера. Лазерное излучение фокусировалось посредством асферической кварцевой линзы с фокусным расстоянием 30 мм на поверхность алмаза. Многоимпульсный порог графитизации, измеренный при действии 0.5 · 10⁶ импульсов в условиях такой фокусировки, составлял ~0.5 Дж/см². Чтобы гарантированно избежать графитизации при длительном облучении, средняя плотность энергии составляла ~0.4 Дж/см². На рис. 3.8 показана динамика изменения энергии лазерных импульсов и соответствующие глубины кратеров, созданных при облучении поверхности (3 · 10⁶ импульсов на кратер). В течение обработки энергия измерялась 10 раз в каждой точке поверхности (т. е. в кратере). Относительное среднеквадратичное отклонение энергии в процессе обработки составило $s_E \approx$ 1.5 %. Как было показано, при использовании фемтосекундного излучения с $\lambda =$ 266 нм скорость травления r зависит от плотности энергии F, как $r \sim F^4$. В этих должны условиях флуктуации глубины кратера S_r характеризоваться приблизительно в 4 раза бо́льшим значением – примерно 6 %. Однако относительный разброс по глубине оказался выше, а именно $s_r \approx 15$ %, что можно отнести к отмеченному выше влиянию неоднородности материала конкретного образца от точки к точке. Отметим, что на рис. 3.8 можно наблюдать высокую корреляцию между энергией и глубиной первых 40 кратеров. Коэффициент корреляции Пирсона в этой области составляет 0.82. Вместе с тем, скорость наноабляции последующих кратеров уже слабо коррелирует с энергией лазерного излучения (коэффициент корреляции равняется 0.4). Таким образом, на скорость наноабляции существенно влияют не только флуктуации лазерной энергии, но и исходное состояние решетки в облучаемой области.



Рисунок 3.8. Динамика изменений энергии лазерного излучения (a) и соответствующие глубины кратеров (б) (3*10⁶ импульсов на кратер).

В ходе исследований было обнаружено, что при наноабляции алмаза в определенной окружающей области создается некое перманентное изменение, которое приводит к падению скорости наноабляции. Для более детального исследования этого эффекта был проведен следующий эксперимент. С помощью лазерных импульсов в режиме наноабляции создавались однотипные структуры, состоящие из двух кратеров, расстояние между которыми варьировалось от 3 до 15 мкм. Для каждого расстояния было сформировано 5 – 6 структур. Типичный профиль поверхности показан на рис. 3.9. Выяснилось, что формирование наноабляционного кратера в участках поверхности, находящихся на расстоянии, не превышающем 8 мкм от уже сформированного кратера, происходило с меньшей скоростью, и по глубине данный кратер оказывался всегда меньше первого. На рис. 3.10 представлена зависимость относительной разности глубин кратеров от расстояния между ними. Вид данной зависимости свидетельствует о наличии

определенной области, в которой процесс наноабляции происходит с меньшей скоростью. Если расстояние между кратерами менее 8 мкм, то глубина второго кратера в среднем на 32 % меньше, чем первого. Если же расстояние между кратерами превышает 8 мкм, то данный эффект исчезает (эффект "близости"). Отметим также, что внутри каждой группы флуктуация глубины лежит в пределах тех же 15 %.

Было предположено, что в процессе наноабляции происходит перестройка кристаллической структуры решетки алмаза на атомарном уровне, что приводит, как будет показано далее (см. раздел 4.2), к формированию структурных дефектов: центров окраски. Такие деформации в окружающей алмазной матрице вероятно и приводят к уменьшению скорости наноабляции – эффекту "близости".



Рисунок 3.9. Профиль поверхности для лазерно-индуцированных кратеров, собранных на поверхности алмаза. Расстояние между кратерами 3 (а) и 12 мкм (б).



Рисунок 3.10. Зависимость относительной разности глубин кратеров от расстояния между ними.

ГЛАВА 4. СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА

4.1 Алмазная фазовая дифракционная решетка

Для демонстрации применения режима наноабляции в качестве прецизионного инструмента обработки алмазной поверхности была создана фазовая дифракционная решетка, представляющая собой двумерный массив (10 × 10) кратеров со средней глубиной 130 нм. Период решетки составлял 8 мкм, что исключает эффект "близости" (см. раздел 3.4). Отметим, что в некоторых компактных областях регулярность структур по глубине была значительно выше



Рисунок 4.1. Участок двумерного массива кратеров на поверхности алмаза.

средней по образцу. Так, на представленном на рис. 4.1 профиле при средней глубине 145 нм максимальный разброс составлял ±5 нм.



Рисунок 4.2. Установка для исследования оптических свойств наноструктур на поверхности алмаза.

Исследование оптических свойств сформированной структуры велось с помощью второй гармоники непрерывного YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм), излучение которого фокусировалось сферической линзой с f = 100 мм (рис. 4.2). С целью минимизации искажений пробного пучка, вызванные различными внутренними включениями в кристалле, применялась следующая процедура. Установка для исследования дифракции была совмещена с установкой для лазерной обработки. Образец алмаза с помощью 150-миллиметровой электромеханической подвижки перемещался между зоной лазерной обработки и зоной измерений. Сначала на поверхности образца с помощью микроскопа (ССD 1) выбирался участок, свободный от загрязнений, а также от искажений пучка YAG-лазера. Затем на этом участке формировался 2D массив кратеров. После этого образец вновь перемещался в зону тестирования, где подтверждалось отсутствие развития обычной (испарительной) абляции (см. вставку на рис. 4.2), а затем с помощью перемещаемой камеры (CCD 2) измерялась интенсивность излучения в основных дифракционных максимумах и сравнивалась с расчетами.

Дифракционная картина наблюдалась в отраженном свете. При используемой геометрии эксперимента возможно наблюдение 14 главных порядков дифракции. Свет, дифрагировавший в более высокие порядки, не сможет выйти из кристалла из-за полного внутреннего отражения. Чувствительность используемой камеры позволила зарегистрировать 9 порядков дифракции (включая нулевой).

Моделирование дифракции на сформированной решетке было проведено в среде GNU Octave путем численного расчета интеграла Френеля – Кирхгофа в приближении Фраунгофера:

$$U(x,y) = \frac{e^{ikz}e^{\frac{ik}{2z}(x^2+y^2)}}{i\lambda z} \iint_{-\infty}^{\infty} u(x',y')e^{-i\frac{2\pi}{\lambda z}(x'x+y'y)}dx'dy',$$
(4.1)

Реальный профиль кратеров был заменен на прямоугольный шириной 1.8 мкм и глубиной, равной средней глубине кратеров (130 нм). Результаты расчета вместе с измеренными значениями интенсивности в центре дифракционных порядков приведены на рис. 4.3. Они демонстрируют хорошее взаимное соответствие и показывают, что сформированный 2D массив действительно работает как фазовая решетка высокого качества.



Рисунок 4.3. Угловое распределение интенсивности дифрагировавшего света; интенсивность нулевого максимума нормирована на единицу

4.2 Генерация NV-центров вблизи поверхности монокристалла алмаза

В разделе 3.4 указывалось в качестве предположения, что наблюдаемый эффект "близости" может быть обусловлен формированием структурных дефектов вблизи поверхности алмаза. В процессе наноабляции происходит сверхмалое удаление материала, что гипотетически должно включать в себя образование вакансионных дефектов. Проведенные нами эксперименты подтвердили эту гипотезу. Было показано, что в результате ультрафиолетовой-фемтосекундной лазерной обработки в режиме наноабляции происходит генерация NV-центров в приповерхностном слое алмаза, содержащего примесь азота в количестве 0.5 ppm.

В экспериментах монокристалл алмаза был облучен фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 266 нм. Лазерное излучение 266 нм фокусировалось на поверхности асферической линзой с фокусным расстоянием 35 мм. Распределение интенсивности в фокусном пятне имело гауссов профиль с радиусом пучка $w_{beam} \approx 2$ мкм. Плотность лазерной энергии изменялось в диапазоне: ~ 0.1 – 1 Дж/см², при этом многоимпульсный порог графитизации

составлял $F_{th} \approx 0.6$ Дж/см². Спектры фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре были получены на рамановском спектрометре Horiba JobinYvon LabRAM HR800. Для возбуждения люминесценции использовался диодный лазер с непрерывной генерацией при 473 нм. Для получения двумерной картины свечения обработанной поверхности регистрировался интегральный сигнал излучения фотолюминесценции в диапазоне 640 – 700 нм, возбужденный лазером 532 нм.



Рисунок 4.4. Лазерно-индуцированные процессы в алмазе при воздействии 2.6*10⁶ импульсов 100 фс лазерного излучения с длиной волны 266 нм: (а) наноабляция, приводящая к образованию на поверхности кратера глубиной 130 нм; (б) усиление фотолюминесценции, вызванное образованием NV-центров в облученной зоне (картирование было выполнено с помощью спектрометра LabRam HR-800; шаг сканирования составлял 0.5 мкм).

На рисунке 4.4 представлены два эффекта, возникающие при наноабляции: а) формирование наноабляционного кратера и b) увеличение интенсивности фотолюминесценции. Рост сигнала фотолюминесценции указывает на формирование новых центров окраски. Максимальный сигнал, обнаруженный в проведенных экспериментах после облучения, был примерно в десять раз больше, чем исходный. Спектроскопические измерения показали, что созданные в ходе лазерного облучения центры окраски являются NV-комплексами. Типичные спектры фотолюминесценции состояли из узких нулевых фононных линий (НФЛ) и широких боковых полос (рис. 4.5). Наблюдались как нейтральный NV⁰ (575 нм), так и отрицательно заряженный NV⁻ (638 нм) центры.

Для установления роли лазерного излучения в процессе генерации NVцентров были проведены измерения скорости их генерации при различной плотности лазерной энергии в диапазоне от 0.2 до 2 Дж/см². Результаты данного эксперимента представлены на рисунке 4.6, на котором показана динамика изменения интегрального сигнала фотолюминесценции и скорости травления поверхности алмаза при различной плотности энергии импульсов.



Рисунок 4.5. Спектры фотолюминесценции, измеренные внутри и вне облученной области. Линия 505 нм соответствует комбинационному рассеянию (1332 см-1)

Отметим, что при плотности энергии выше 0.7 Дж/см² происходила постепенная графитизация поверхности алмаза. Развитие графитизации могло происходить всего за несколько лазерных импульсов (от 2 до 20 импульсов при энергиях 1.08 – 1.64 Дж/см²), либо могло требоваться тысячи лазерных импульсов (0.76 Дж/см²). В конце концов в центре облученной области появлялась графитизированная фаза, и свечение люминесценции полностью исчезало. В этом режиме генерация дефектов характеризуется значительной нестабильностью.

Второй режим облучения соответствовал более низким плотностям лазерной Дж/см²). 0.6 Глубина наноабляционных энергии (< кратеров была пропорциональна количеству импульсов и обычно составляла 10 -100 нм. В этом режиме не происходило разрушение кристаллической решетки алмаза и её переход в графитоподобную фазу даже при длительном облучении (при 0.4 Дж/см² было произведено 60.106 импульсов облучения). В данном режиме – в режиме наноабляции – формирование NV-комплексов отличалось гораздо большей стабильностью, чем в первом рассмотренном случае. Как и ожидалось, сигнал фотолюминесценции растёт быстрее при большей плотности энергии излучения и медленнее – при меньшей. Изменение сигнала фотолюминесценции в отличие от процесса травления поверхности алмаза оказалась близкой к логарифмическому закону в зависимости от количества импульсов.



Рисунок 4.6. Глубина наноабляционных кратеров и интенсивность фотолюминесценции в зависимости от дозы лазерного облучения

Можно ожидать, что правильный выбор алмазной подложки (с достаточно низкой концентрацией примесного азота) и уменьшением числа импульсов облучения позволит во втором режиме контролируемым образом создавать однофотонные эмиттеры света на основе лазерно-индуцированных центров азот-

вакансии. Такой результат может иметь фундаментальное значение для создания источников света в квантовой оптике.

Приведенные экспериментальные данные на рис. 4.6 позволяют установить строгую корреляцию между скоростью наноабляции и скоростью генерации NVцентров. Скорость наноабляции рассчитывалась, как и ранее, а именно, как отношение глубины сформированного кратера к числу лазерных импульсов. Аналогичным образом рассчитывалась скорость генерации точечных дефектов как отношение приращения интенсивности фотолюминесценции и количества лазерных импульсов. При этом, чтобы исключить логарифмическую динамику изменения сигнала, расчет производился только на небольших дозах облучения.

Указанный расчет приведен на рис. 4.7, на котором видно, что скорость наноабляции пропорциональна четвертой степени от плотности лазерной энергии, в то время как скорость формирования NV-центров пропорциональна шестой



Рисунок 4.7. Скорость травления поверхности и скорость образования NV-центров в режиме наноабляции в зависимости от плотности лазерной энергии

степени. Учитывая двухфотонный механизм поглощения излучения, данные скорости пропорциональны второй и третьей степеням концентрации плазмы соответственно. Размеры наноабляционных и люминесцентных областей хорошо согласуются с этими нелинейными зависимостями. В случае нелинейности *k*-порядка размер области воздействия должен быть в \sqrt{k} раз меньше радиуса лазерного пучка, т.е. $w_{beam}/\sqrt{6} \approx 0.8$ мкм для области свечения люминесценции и $w_{beam}/\sqrt{4} \approx 1$ мкм для наноабляции. Приведенные оценки достаточно близки к наблюдаемым значениям в эксперименте. Отметим, что оценка области фотолюминесценции хорошо согласуется в случае небольших доз облучения, < $0.5 \cdot 10^6$ импульсов. При большем облучении за счет диффузии вакансий её радиус постепенно увеличивался с 0.8 до 2 мкм, что хорошо наблюдается на рис. 4.4 (б).

На рисунке 4.8 проиллюстрирована воспроизводимость образования NVцентров в режиме наноабляции. На поверхности образца было сформировано 100 кратеров, средняя глубина которых составила 145±10 нм. Стандартное отклонение значений лазерной энергии в процессе обработки составляло 1.5%, а разброс сигнала фотолюминесценции – ±5%, в то время как контраст свечения достиг 10.

Установленные степенные законы (рис. 4.7) для скоростей процессов наноабляции NV-центров И генерации позволяют предложить модель фотостимулированной генерации дефектов в алмазе. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс формирования NV-центра проходит как минимум через три последовательных этапа. Интенсивное лазерное излучение возбуждает электронную подсистему алмаза. Это способствует началу процесса окисления поверхностных атомов углерода при взаимодействии с атмосферным кислородом, что в конечном итоге приводит к образованию вакансий на поверхности алмаза. Далее образовавшиеся вакансии диффундируют вглубь кристалла до тех пор, пока примесные атомы азота не захватят их и не образуют стабильные NV-комплексы. Захват вакансий является вторичным процессом, и скорость образования NV-центров, главным образом, определяется механизмом лазерно-индуцированного образования вакансий и их диффузией.

Современные представления о фотолитических дефектах, т.е. дефектах, возникающих в результате безызлучательной рекомбинации электронов и дырок, основаны прежде всего на модели разрыва связей в результате сильной

фотоионизации решетки, и считается, что новые фотолитические дефекты имеют тенденцию возникать вблизи уже существующих. В нашем случае в роли такого дефекта выступает поверхность алмаза.

Атом углерода на поверхности алмаза (100) имеет две электронные связи с решеткой. Чтобы ослабить эти связи, как было показано в разделе 3.3, атом углерода должен одновременно поглотить четыре фотона (два фотона для межзонного возбуждения каждого электрона). Таким образом, скорость



Рисунок 4.8. Изображение фотолюминесценции массива наноабляционных кратеров 10 х 10 с периодом 8 мкм на поверхности алмаза и увеличенное изображение отдельного пикселя (картирование производилось с помощью конфокального микроскопа)

наноабляции будет пропорциональна четвертой степени в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. В результате химической реакции с кислородом атом углерода покидает верхний слой, образуя вакансию (рис. 4.9). Для

того, чтобы сформированная вакансия мигрировала глубоко в кристалл, необходимо одновременно возбуждать связи нижележащего соседнего атома алмазной решетки. Этот атом имеет три электронные связи с решеткой и поэтому скорость диффузии вакансий в кристалл будет зависеть от плотности лазерной энергии, как $\sim F^6$.



Рисунок 4.9. Иллюстрация процессов, которые определяют фотостимулированное образование NV-центра в алмазе: (i) синие стрелки показывают свет, возмущающий связи C-C посредством двухфотонного поглощения, (ii) черные стрелки показывают диффузию вакансий в алмазе, (iii) атом кислорода (красный) реагирует с атомом углерод (серый), и (iv) атом азота (зеленый) реагирует с вакансией.

Таким образом скорость образования NV-центров будет ограничиваться не скоростью образования вакансий, а скоростью их диффузии, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами (рис. 4.7). Процесс диффузии вакансий проявляется и в логарифмической зависимости интенсивности люминесценции сформированных NV-центров от дозы облучения (рис. 4.6). Логарифмическая зависимость свидетельствует о том, что эффективность формирования NV-центров уменьшается с каждым новым лазерным импульсом. И действительно, если NV-центры образуются в результате миграции вакансий с поверхности алмаза, то при облучении время, в течение которого вакансии достигнут примесных атомов азота, будет увеличиваться, т.е. скорость захвата новых вакансионных дефектов атомами азота будет непрерывно уменьшаться.

Полученные результаты наглядно показали, что наноабляция существенно увеличивает потенциал лазерной обработки монокристалла алмаза с целью генерации NV-центров. Режим наноабляции позволяет эффективно контролировать процесс генерации вакансий на поверхности алмаза, изменяя энергию лазерных импульсов и их количество в широком диапазоне их значений без развития графитизации.

В ходе экспериментальных исследований, направленных на изучение процесса лазерной наноабляции монокристаллического CVD алмаза, были получены следующие основные результаты:

- 1. Установлено, что в режиме наноабляции скорость удаления вещества с поверхности монокристалла алмаза фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 400 и 266 нм определяется концентрацией N_e лазерно-индуцированной электрон-дырочной плазмы. Методом интерферометрии с фемтосекундной высоким пространственным И временным разрешением (1 мкм и 100 фс) показано, что в широком диапазоне плотностей импульсной энергии облучения $10^{-2} \le F \le 10 \text{ Дж/см}^2$ концентрация носителей Ne в алмазе зависит от величины F по закону Ne ~ Fk, где k – число квантов света, суммарная энергия которых превышает ширину запрещенной зоны в алмазе (k = 4 для излучения с $\lambda = 800$ нм, k = 2 для импульсов с $\lambda = 400$ и 266 нм). Это свидетельствует о многофотонном механизме поглощения фемтосекундного излучения. Получены соответствующие оценки для коэффициентов многофотонного поглощения света.
- 2. Впервые наноабляции изучена зависимость скорости ОТ давления Обнаружено, окружающего воздуха. что эта зависимость имеет немонотонный характер. Эффект объясняется экранирующим влиянием адсорбированного слоя воды на процесс импульсного травления алмазной поверхности кислородом. В диапазоне давлений от атмосферного до 10⁻³ Торр скорость наноабляции остается постоянной, однако при дальнейшем разрежении атмосферы до 10^{-5} Торр происходит резкий рост (до 20 раз) эффективности удаления материала. Ниже этого критического значения давления наблюдается практически линейное падение скорости наноабляции с уменьшением давления.

- 3. Показана экспериментальная возможность применения наноабляции в качестве прецизионного режима лазерного травления монокристалла алмаза для наноструктурирования его поверхности без видимой графитизации. На примере двумерной дифракционной решетки, сформированной массивом из 100 наноабляционных кратеров глубиной порядка 130 нм, продемонстрировано хорошее соответствие между экспериментальными данными и численным моделированием.
- 4. Обнаружено, при наноабляционной обработке фемтосекундным ЧТО (266 излучением ультрафиолетового диапазона HM) поверхности монокристалла алмаза в приповерхностном слое формируются заряженные и нейтральные азотно-вакансионные комплексы (NV-центры). Установлено, что скорость генерации NV-центров пропорционально шестой степени плотности энергии. Показана высокая стабильность генерации NV-центров от точки к точке поверхности монокристалла алмаза, что позволило создать на поверхности алмаза высококонтрастную люминесцирующую матрицу.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. В.И. Конов, Углеродная фотоника / В.И. Конов. М.: Наука, 2017. 327 с.
- Р.А. Хмельницкий, Н.Х. Талипов, Чучева Г.В., Синтетический алмаз для электроники и оптики / Хмельницкий Р.А. – М.: Издательство ИКАР, 2017. – 228 стр., илл.
- R. P. Mildren and J. R. Rabeau, Optical Engineering of Diamond, 2013 Wiley-VCH.
- D.W. Olson, Diamond, Industrial, US geological survey minerals yearbook, 2011, p. 21.2.
- 5. V.P. Varnin, V.A. Laptev, and V.G. Ralchenko, The State of the Art in the Growth of Diamond Crystals and Films / Inorg. Mater., 2006, vol. 42, No. 1, p. 1 − 18.
- В.Е. Рогалин, Е.Е. Ашкинази, А.Ф. Попович, В.Г. Ральченко, В.И. Конов, С.М. Аранчий, М.В. Рузин, С.А. Успенский, Материалы электронной техники, 2011, 3, 41.
- 7. В.Е. Рогалин, И.А. Каплунов, Г.И. Кропотов, Оптические материалы для THz диапазона / Оптика и спектроскопия, 2018. Т. 125. № 6. с. 851-863.
- T. Kononenko, V. Ralchenko, A. Bolshakov, V. Konov, P. Allegrini, M. Pacilli, G. Conte, E. Spiriti, All-carbon detector with buried graphite pillars in CVD diamond / Appl. Phys. A, 2014, 114, 297.
- 9. V.I. Konov, Laser in micro and nanoprocessing of diamond materials / Laser and Photonics Reviews, 2012, 6(6): 739-766.
- 10.M. Rothschild, C. Arnone, D.J. Ehrlich, Excimer-laser etching of diamond and hard carbon films by direct writing and optical projection / J. Vac. Sci. Tech. B, 1986. 4(1), 310-314.
- 11.V.V. Kononenko, T.V. Kononenko, S.M. Pimenov, M.N. Sinyavskii, V.I. Konov, F. Dausinger, Effect of the pulse duration on graphitisation of diamond during laser ablation / Quantum Electron., 2005, 35, 252.
- 12.V.N. Strekalov, V.I. Konov, V.V. Kononenko, S.M. Pimenov, Early stages of laser graphitization of diamond / Applied Physics A, 2003, 76(4): 603-607.

- 13.V.V. Kononenko, M.S. Komlenok, S.M. Pimenov, Photoinduced laser etching of a diamond surface / Quantum Electronics, 2007, 37(11): 1043-1046.
- 14.V. V. Kononenko, T. V. Kononenko, S. M. Pimenov, Vitali I. Konov, P. Fischer,V. Romano, H. P. Weber, A. V. Khomich, R. A. Khmelnitskiy, V. N. Strekalov,Laser-induced structure transformations of diamonds / SPIE 2003, vol. 5121.
- 15.Eduardo Granados, David J. Spence, Richard P. Mildren, Deep ultraviolet diamond Raman laser / Optics Express, 2011, vol. 19, no. 11.
- 16.R.P. Mildren, J.E. Downes, J.D. Brown, B.F. Johnston, E. Granados, D.J. Spence, A. Lehmann, L. Weston, A. Bramble, Characteristics of 2-photon ultraviolet laser etching of diamond / Optical Materials Express, 2011, vol. 1, no. 4.
- 17.Baldwin C.G., Downes J.E., McMahon C. J., Bradac C., Mildren R.P., Nanostructuring and oxidation of diamond by two-photon ultraviolet surface excitation: An XPS and NEXAFS study / Physical Review B, 2014, 89(19): 195422.
- 18.A. Lehmann, C. Bradac, R.P. Mildren, Two-photon polarization-selective etching of emergent nano-structures on diamond surfaces / Nature Communications, 2014, vol. 5, article number 3341.
- 19.Weston L., Downes J. E, Baldwin C. G, Granados E., Tawfik Sherif Abdulkader, Cui X. Y, Stampfl C., Mildren R.P., Photochemical Etching of Carbonyl Groups from a Carbon Matrix: The (001) Diamond Surface / Physical Review Letters, 2019, 122(1): 016802.
- 20. Орлов О.Ю, Минералогия алмаза / Орлов О.Ю. М.: Наука, 1973, 223с.
- 21.Буберман, Г. С., Зонная структура алмазов / Успехи физических наук, 1971, 103(4), 675-704.
- 22.Clark C.D., Dean P.J., and Harris P.V., Intrinsic edge absorption in diamond / Proc.R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., 1964, 277 (1370), 312–329.
- 23.J. O. Orwa, C. Santori, K. M. C. Fu, B. Gibson, D. Simpson, I. Aharonovich, A. Stacey, A. Cimmino, P. Balog, M. Markham, D. Twitchen, A. D. Greentree, R. G.

Beausoleil, S. Prawer, Engineering of nitrogen-vacancy color centers in high purity diamond by ion implantation and annealing / J. Appl. Phys., 2011, 109, 083530.

- 24.S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, J. Meijer, Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond / New J. Phys. 2010, 12, 065017.
- 25.T. Yamamoto, T. Umeda, K. Watanabe, S. Onoda, M. L. Markham, D. J. Twitchen, B. Naydenov, L. P. McGuinness, T. Teraji, S. Koizumi, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, J. Wrachtrup, T. Ohshima, F. Jelezko, J. Isoya, Extending spin coherence times of diamond qubits by high-temperature annealing / Phys. Rev. B 2013, 88, 075206.
- 26.J.-P. Tetienne, R. W. de Gille, D. A. Broadway, T. Teraji, S. E. Lillie, J. M.McCoey, N. Dontschuk, L. T. Hall, A. Stacey, D. A. Simpson, L. C. L. Hollenberg, Spin properties of dense near-surface ensembles of nitrogen-vacancy centers in diamond / Phys. Rev. B 2018, 97, 085402.
- 27.B. Naydenov, F. Reinhard, A. Lammle, V. Richter, R. Kalish, U. F. S. D'Haenens-Johansson, M. Newton, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Increasing the coherence time of single electron spins in diamond by high temperature annealing / Appl. Phys. Lett. 2010, 97, 242511.
- 28.Pimenov S. M., Khomich A. A., Neuenschwander B., Jäggi B., Romano V., Picosecond-laser bulk modification induced enhancement of nitrogen-vacancy luminescence in diamond / Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics, 2016, 33(3): B49-B55.
- 29.Chen Yu-Chen, Griffiths Benjamin, Weng Laiyi, Nicley Shannon, N. Ishmael Shazeaa, Lekhai Yashna, Johnson Sam, J. Stephen Colin, Green Ben, Morley Gavin, Newton Mark, J. Booth Martin, Salter Patrick, Smith, Jason, Laser writing of individual nitrogen-vacancy defects in diamond with near-unity yield / Optica, 2019, vol. 6, no. 5, 662-667.
- 30.Vibhav Bharadwaj, Ottavia Jedrkiewicz, J P Hadden, Belén Sotillo, María Ramos Vázquez, Paola Dentella, Toney T Fernandez, Andrea Chiappini, Argyro N

Giakoumaki, Thien Le Phu, Femtosecond laser written photonic and microfluidic circuits in diamond / J. Phys.: Photonics, 2019, 1, 022001.

- 31.Mita, Y., Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation / Phys. Rev. B Condens. Matter, 1996, 53 (17), 11360–11364.
- 32.Davies, G. and Hamer, M.F., Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond / Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci., 1976, 348 (1653), 285–298.
- 33.D. A. Redman, S. Brown, R. H. Sands, and S. C. Rand, Spin dynamics and electronic states of N-V centers in diamond by EPR and four-wave-mixing spectroscopy / Phys. Rev. Lett., 1991, 67 (24), 3420.
- 34.S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, and D. J. Twitchen, Electron paramagnetic resonance studies of the neutral nitrogen vacancy in diamond / Phys. Rev. B, 2008, 77 (8), 081201.
- 35.E. van Oort, B. van der Kamp, R. Sitter, M. Glasbeek, Microwave induced linenarrowing of the N-V defect absorption in diamond / J. Lumin., 1991, 48–49 (2), 803–806.
- 36.E van Oort, N B Manson and M Glasbeek, Optically detected spin coherence of the diamond N-V centre in its triplet ground state / J. Phys. C Solid State Phys., 1988, 21 (23), 4385.
- 37.Tsukanov, A. V., NV-centers in diamond. Part II. Spectroscopy, spin-state identification, and quantum manipulation / Russian Microelectronics, 2012, 41(3): 145-161.
- 38.Tsukanov, A. V., NV-centers in diamond. Part I. general information, fabrication technology, and the structure of the spectrum / Russian Microelectronics, 2012, 41(2): 91-106.
- 39.Kazushi Hayashi, Sadanori Yamanaka, Hideyo Okushi, and Koji Kajimura, Study of the effect of hydrogen on transport properties in chemical vapor deposited diamond films by Hall measurements / Appl. Phys. Lett. , 1996, v.68, p.376.

- 40.Hitoshi Umezawa, HirotadaTaniuchi, Takuya Arima, Minoru Tachiki, Hiroshi Kawarada, Potential applications of surface channel diamond field-effect transistors / Diamond and Related Materials, 2001, v.10, p.1743.
- 41.M. Kubovic, M. Kasu, I. Kallfass, M. Neuburger, A. Aleksov, G. Koley, M.G. Spencer, E.Kohn, Microwave performance evaluation of diamond surface channel FETs / Diamond and Related Materials, 2004, v.13, p.802.
- 42.M. Kasu, K. Ueda, H. Ye, Y. Yamauchi, S. Sasaki, T. Makimoto, 2 W/mm output power density at 1 GHz for diamond FETs / IEE Electron Lett., 2005, v.41, p.1249.
- 43.Kohn E., Ebert W., Electronic devices on CVD diamond. Low-Pressure Synthetic Diamond: manufacturing and Applications. Ed. by B. Dischler, C. Wild, Springer Berlin, 1998, p.331.
- 44.T. Kononenko, V. Ralchenko, A. Bolshakov, V. Konov, P. Allegrini, M. Pacilli, G. Conte, E. Spiriti, All-carbon detector with buried graphite pillars in CVD diamond / Appl. Phys. A, 2014, 114, 297.
- 45.Andrey Bolshakov, Victor Ralchenko, Vadim Sedov, Andrey Khomich, Igor Vlasov, Alexander Khomich, Nikolay Trofimov, Vladimir Krivobok, Sergei Nikolaev, Roman Khmelnitskii, Vladimir Saraykin, Photoluminescence of SiV centers in single crystal CVD diamond in situ doped with Si from silane / Phys. Status Solidi A, 2015, 212, no. 11, 2525–2532.
- 46. Thumm M., Diamond and Related Materials, 2001, v.120, pp.1692-1699.
- 47.Гарин Б.М., Копнин А.Н., Паршин В.В. и др. Письма в ЖТФ, 1999, 25 (7-8), 85.
- 48.Diamond Films Handbook, ed. J. Asmussen and D. K. Reinhard, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
- 49.В. Е. Рогалин, Е. Е. Ашкинази, А. Ф. Попович, В. Г. Ральченко, В. И. Конов, С. М. Аранчий, М. В. Рузин, С. А. Успенский, Стойкость алмазной оптики в луче мощного волоконного лазера / Материалы электронной техники, 2011, 3, 41.

- 50.Kononenko V.V., Konov V.I., Pimenov S.M., Prokhorov A.M., Bolshakov A.P., Uglov S.A., Pavelyev V.S., Soifer V.A., Ludge B., and Duparre M., Laser shaping of diamond for IR diffractive optical elements / RIKEN Rev., 2002, 43, 49–55.
- 51.Kononenko V.V., Konov V.I., Pimenov S.M., Prokhorov A.M., Pavelyev V.S., and Soifer V.A., Diamond diffraction optics for CO2 lasers / Quantum Electron., 1999, 29, 9–10.
- 52.Kononenko V.V., Konov V.I., Pimenov S.M., Prokhorov A.M., Pavelyev V.S., Soifer V.A., Ludge B., and Duparre M., Laser shaping of diamond for IR diffractive optical elements / Proc. SPIE, 2002, 4426, 128–134.
- 53.Konov V.I., Kononenko V.V., Pimenov S.M., Prokhorov A.M., Pavelyev V.S., Soifer V.A., Muys P., and Vandamme E., Excimer laser micromachining for fabrication of diamond diffractive optical elements / Proc. SPIE, 2002, 3933, 322– 331.
- 54.Konov V., Kononenko V., Pimenov S., Prokhorov A., Pavelyev V., and Soifer V., CVD diamond transmissive diffractive optics for CO2 lasers / Proc. SPIE, 1999, 3822, 2–5.
- 55.Kononenko V.V., Konov V.I., Pimenov S.M., Prokhorov A.M., Pavelyev V.S., and Soifer V.A., CVD diamond transmissive diffractive optics for CO2 lasers / New Diamond Front. Carbon Technol., 2000, 10, 97–107.
- 56.Pavelyev V.S., Soifer V.A., Konov V.I., Kononenko V.V., and Volkov A.V., Diffractive microoptics for technological IR-lasers, in High power and femtosecond lasers: properties, materials and applications //ed. P.-H. Barret and M. Palmer, Nova Science, Chapter 4, pp. 125–158.
- 57.Fazhan Shi, Xing Rong, Nanyang Xu, Ya Wang, Jie Wu, Bo Chong, Xinhua Peng, Juliane Kniepert, Rolf-Simon Schoenfeld, Wolfgang Harneit, Mang Feng, and Jiangfeng Du, Room-Temperature Implementation of the Deutsch-Jozsa Algorithm with a Single Electronic Spin in Diamond / Physical Review Letters, 2010, 105(4): 040504.

- 58.Tsukanov A. V., NV centers in diamond. Part III: Quantum algorithms, scaling, and hybrid systems / Russian Microelectronics, 2013, 42(1): 1-15.
- 59.Wrachtrup J. and F. Jelezko, Processing quantum information in diamond / Journal of Physics Condensed Matter, 2006, 18(21): S807-S824.
- 60.A. P. Nizovtsev, S. Ya. Kilin, F. Jelezko, T. Gaebal, I. Popa, A. Gruber, J. Wrachtrup, A quantum computer based on NV centers in diamond: Optically detected nutations of single electron and nuclear spins / Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya), 2005, 99(2): 233-244.
- 61.P. Neumann, R. Kolesov, B. Naydenov, J. Beck, F. Rempp, M. Steiner, V. Jacques, G. Balasubramanian, M. L. Markham, D. J. Twitchen, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Twamley, F. Jelezko & J. Wrachtrup, Quantum register based on coupled electron spins in a room-temperature solid / Nature Physics, 2010, 6(4): 249-253.
- 62.P. Neumann, N. Mizuochi, F. Rempp, P. Hemmer, H. Watanabe, S. Yamasaki, V. Jacques, T. Gaebel, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Multipartite Entanglement Among Single Spins in Diamond / Science, 2008, 320(5881): 1326-1329.
- 63.O'Brien J. L., Optical quantum computing / Science, 2007, 318(5856): 1567-1570.
- 64.F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, and J. Wrachtrup, Observation of coherent oscillations in a single electron spin / Phys. Rev. Lett., 2004, 92 (7), 076401.
- 65.F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, and J. Wrachtrup, Observation of coherent oscillation of a single nuclear spin and realization of a two-qubit conditional quantum gate / Phys. Rev. Lett., 2004, 93 (13), 130501.
- 66.M. V. Gurudev Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, M. D. Lukin, Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond / Science, 2007, 316 (5829), 1312–1316.
- 67.L. Rondin, J-P Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky and V. Jacques, Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond / Reports on Progress in Physics, 2014, Volume 77, Number 5.

- Dreau A., Lesik M., Rondin L., Spinicelli P., Arcizet O., Roch J.-F., and Jacques V., Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced dc magnetic field sensitivity / Phys. Rev. B., 2011. V. 84. Iss. 19. P. 195204.
- 69.Liu X., Cui J., Sun F., Song X., Feng F., Wang J., Zhu W., Lou L., and Wang G. Fiber-integrated diamondbased magnetometer / Appl. Phys. Lett., 2013. V. 103. Iss. 14. P. 143105.
- 70.Blakley S.M., Fedotov I.V., Kilin S. Ya., Zheltikov A.M. Room-temperature magnetic gradiometry with fiber-coupled nitrogen-vacancy centers in diamond / Opt. Lett., 2015. V. 40. P. 3727–3730.
- 71.Jensen K., Leefer N., Jarmola A., Dumeige Y., Acosta V.M., Kehayias P., Patton B., and Budker D., Cavity-Enhanced Room-Temperature Magnetometry Using Absorption by Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond / Phys. Rev. Lett., 2014. V. 112. Iss. 16. P. 160802.
- 72.Dumeige Y., Chipaux M., Jacques V., Treussart F., Roch J.-F., Debuisschert T., Acosta V. M., Jarmola A., Jensen K., Kehayias P., and Budker D. Magnetometry with nitrogen-vacancy ensembles in diamond based on infrared absorption in a doubly resonant optical cavity / Phys. Rev. B. 2013. V. 87. Iss. 15. P. 155202.
- 73.Momenzadeh S.A., Stöhr R.J., Favaro de Oliveira F., Brunner A., Denisenko A., Yang S., Reinhard F., and Wrachtrup J. Nano-engineered Diamond Waveguide as a Robust Bright Platform for Nanomagnetometry Using Shallow Nitrogen Vacancy Centers / Nano Lett., 2015, v. 15, no. 1, 165-169.
- 74.B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin., Vapor growth of diamond on diamond and other substrates / J. of Cryst. Growth, 1981, vol. 52, p. 219-226.
- 75.B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin, Vapor growth of diamond on diamond and other substrates / J. of Cryst. Growth, 1981, vol. 52, p. 219-226.
- 76.N. Setaka, Low pressure gas phase synthesis of diamonds / Hyomen(Surface), 1984, vol. 22, p. 110-117. (in Japanese).

- 77.S. Matsumoto, S.Y. Sato, M. Kamo, Growth of diamond particles from methane hydro-gen gas / Jpn. J. Appl. Phys., 1982, vol. 21 Pt. 2, L183-L185.
- 78.M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka. Diamond synthesis from gas phase in mi-crowave plasma / J. Cryst. Growth, 1983, vol. 62, p. 642-644.
- 79.J.C. Angus. Development of low-pressure diamond growth in the United States, in: K.E. Spear and J.P. Dismukes (Eds.). Synthetic diamond: emerging CVD science and technol-ogy / New York: Wiley Interscience, 1994, p. 688.
- 80.Совык, Д. Н., Плазмохимический синтез трёхмерных структур из алмаза методом реплики: диссертация кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Совык Дмитрий Николаевич; [Место защиты: Ин-т общ. физики им. А.М. Прохорова РАН]. - Москва, 2014. - 110 с.: ил., Физика конденсированного состояния.
- 81.Igor Aharonovich, Andrew D. Greentree & Steven Prawer, Diamond photonics / Nature Photonics, 2011, volume 5, pages 397–405.
- 82.Bogli U., Blatter A., Pimenov S.M., A.A.Smolin, V.I.Konov, Smoothering of Diamond Films With An ArF Laser / Diamond and Related Materials, 1992, V. 1., P.782.
- 83.T.V. Kononenko, V.G. Ralchenko, I.I. Vlasov, S.V. Garnov, V.I. Konov, Ablation of CVD diamond with nanosecond laser pulses of UV–IR range / Diamond and Related Materials, 1998, Volume 7, Issues 11–12, Pages 1623-1627.
- 84.Preus, S. and M. Stuke, Subpicosecond ultraviolet laser ablation of diamond: Nonlinear properties at 248 nm and time-resolved characterization of ablation dynamics / Applied Physics Letters, 1995, 67(3): 338-340.
- 85.V.G. Ralchenko, S.M. Pimenov, Diamond Films Technol., 1997, 7, 15.
- 86.C.A. Klein, Laser-induced damage in optical materials / SPIE Proc. 1994, 2428, 517.
- 87.V.G. Ralchenko, S.M. Pimenov, T.V. Kononenko, K.G., Korotushenko, A.A. Smolin, E.D. Obraztsova, V.I. Konov, in: A Feldman et al. (Eds.) / Applied Diamond Conference. NIST Spec. Publ. 885, 1995, p. 225.

- 88.S.M. Pimenov, V.I. Konov, E.D. Obraztsova, U. Bogli, P. Tosin, E.N. Loubnin, Diamond Films Technol., 1997, 7, 61.
- 89.C. Johnston, P.R. Chalker, I.M. Buckley-Golder, P.J. Marsden, S.W.Williams, Diamond device delineation via excimer laser patterning / Diamond and Related Materials, 1993, Volume 2, Issues 5–7, Pages 829-834.
- 90.A. Blatter, U. Boegly, L.L. Bouilov, N.I. Chapliev, V.I. Konov, S.M. Pimenov, A.A. Smolin, B.V. Spitsyn, Proceedings of the 2nd International Symposium on Diamond Materials, Washington D.C., 5–10 May 1991, The Electrochemical Society, Pennington, 1992, p. 357.
- 91.Seal, M., Graphitization of Diamond / Nature, 1960, 185(4712): 522-523.
- 92.Seal, M., The Effect of Surface Orientation on the Graphitization of Diamond / physica status solidi (b), 1963, 3(4): 658-664.
- 93.Strekalov V.N. and D.V. Strekalov, Initial stages of equilibrium thermographitization of diamond / Physical Review B, 2006, 73(11): 115417.
- 94.Andreev, V. D., Spontaneous graphitization and thermal disintegration of diamond at T>2000 K / Physics of the Solid State, 1999, 41(4): 627-632.
- 95.Wiedemann H. G. and G. Bayer, Thermal decomposition processes and their nucleation characteristics / Fresenius' Zeitschrift f
 ür analytische Chemie, 1972, 276(1): 21-31.
- 96.G. Davies and Trevor Evans, Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure / Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 1972, 328(1574): 413-427.
- 97.D.V. Fedoseev, S.P. Vnukov, V.L. Bukhovets, B.A.Anikin, Surface graphitization of diamond at high temperatures / Surface and Coatings Technology, 1986, 28(2): 207-214.
- 98.X. K. Zhang F. Fang J. G. Guo Y. F. Yao Z. Y. Zhou, Graphitization of Diamond Films Induced by Ion Implantation / physica status solidi (a), 1992, 129(2): K97-K99.

- 99.V. N. Strekalov, Graphitization of diamond stimulated by electron-hole recombination /Appl. Phys. A, 2005, 80, 1061–1066.
- Tuinstra, F. and J. L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite / The Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3): 1126-1130.
- 101. Kelly, B. T., Physics of graphite / Applied Science, 1981, 13, 7, 477 p.
- 102. 8Wallace, P. R., The Band Theory of Graphite / Physical Review, 1947, 71(9): 622-634.
- 103. R.J. Lade, F. Claeyssens, K.N. Rosser, M.N.R. Ashfold, 193-nm laser ablation of CVD diamond and graphite in vacuum: plume analysis and film properties / Appl. Phys. A, 1999, 69, 5935–5939.
- V. G. Ralchenko, S. M. Pimenov, T.V. Kononenko, K. G. Korotoushenko, A. A. Smolin, E. D. Obraztsova, and V. I. Konov, in: Proceedings of the Applied Diamond Conference, Gaithersburg, MD, 1995, NIST special publication 885, pp. 225–232.
- 105. V. V. Kononenko, V. M. Gololobov, V. I. Konov, Latent laser-induced graphitization of diamond / Applied Physics A, 2016, 122(3): 258.
- M. Shinoda, R.R. Gattass, E. Mazur, Femtosecond laser-induced formation of nanometer-width grooves on synthetic single-crystal diamond surfaces / J. Appl. Phys., 2009, 105(5), 053102.
- 107. T. Evans, P.F. James, A study of the transformation of diamond to graphite / Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., 1964, 277(1369), 260.
- 108. ООО «Промэнерголаб», Лабораторно-техническое оборудование, инженерно-технический центр URL: https://www.czl.ru/catalog/microscope/scanning-interferometers-white-light/ (дата обращения: 24.03.2019).
- 109. С. В. Гарнов, В. И. Конов, А. А. Малютин, О. Г. Царькова, И. С. Яцковский, Ф. Даусингер, Динамика формирования и развития плазмы в газах и прозрачных твердых телах в поле высокоинтенсивных

остросфокусированных пикосекундных лазерных импульсов / Квантовая электроника, 2003, 33, 9, р. 758-764.

- М. Борн, Э. Вольф, Основы оптики, Изд. 2-е. Перевод с английского. —
 Москва: Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1973. 713 с.
- P. Hariharan. Basics of interferometry. Academic Press, 2007. P. 19.
 226 p.
- 112. Shuiliang Ma, Hongming Gao, and Lin Wu, Modified Fourier-Hankel method based on analysis of errors in Abel inversion using Fourier transform techniques / Applied Optics, 2008, 47(9): 1350-1357.
- M. Kalal and K. A. Nugent, Abel inversion using fast Fourier transforms / Appl. Opt., 1988, 27, 1956–1959.
- 114. L. M. Smith, D. R. Keefer, and S. I. Sudharsanan, Abel inversion using transform techniques / J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 1988, 39, 367–373.
- J. Dong and R. J. Kearney, Symmetrizing, filtering and Abel inversion using Fourier transform techniques / J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 1991, 46, 141– 149.
- M. J. Buie, J. T. P. Pender, J. P. Holloway, T. Vincent, P. L. G. Ventzek, and M. L. Brake, Abel's inversion applied to experimental spectroscopic data with off axis peaks / J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 1996, 55, 231–243.
- 117. R. Álvarez, A. Rodero, and M. C. Quintero, An Abel inversion method for radially resolved measurements in the axial injection torch / Spectrochim. Acta, Part B, 2002, 57, 1665–1680.
- 118. A. Sáinz, A. Díaz, D. Casas, M. Pineda, F. Cubillo, and M. D. Calzada, Abel inversion applied to a small set of emission data from a microwave plasma / Appl. Spectrosc., 2006, 60, 229–236.
- V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, and H. Reisler, Reconstruction of Abel-transformable images: the Gaussian basis-set expansion Abel transform method / Rev. Sci. Instrum., 2002, 73, 2634–2642.

- 120. B. J. Whitaker, Imaging in Molecular Dynamics (Cambridge U. Press, 2003).
- 121. И.Р. Шен. Принципы нелинейной оптики. Перевод с английского. «НАУКА» Москва 1989г.
- 122. V.V. Kononenko, V.M. Gololobov, T.V. Kononenko and V.I. Konov, Photoinduced graphitization of diamond / Laser Physics Letters, 2015, 12, 016101.
- 123. Evans, T. and C. Phaal, The kinetics of the diamond-oxygen reaction / Proceedings of the Fifth Conference on Carbon, Pergamon, 1961, 147-153.
- 124. Curtis E. Johnson, Michael A.S. Hasting and Wayne A. Weimer, Thermogravimetric analysis of the oxidation of CVD diamond films / Journal of Materials Research, 2011, 5(11): 2320-2325.
- 125. F.K. de Theije, O. Roy, N.J van der Laag, W.J.P. van Enckevort, Oxidative etching of diamond / Diamond and Related Materials, 2000, 9(3): 929-934.
- 126. F.K. de Theije, E. van Veenendaal, W.J.P. van Enckevort, E.Vlieg, Oxidative etching of cleaved synthetic diamond {111} surfaces / Surface Science, 2001, 492(1): 91-105.
- 127. C.J. Chu, C.Pan, J.L. Margrave, R.H.Hauge, F2, H2O, and O2 etching rates of diamond and the effects of F2, HF and H2O on the molecular O2 etching of (110) diamond / Diamond and Related Materials, 1995, 4(12): 1317-1324.
- 128. Matsumoto, S. and N. Setaka, Thermal desorption spectra of hydrogenated and water treated diamond powders / Carbon, 1979, 17(6): 485-489.
- 129. Struck, L. M. and M. P. D'Evelyn, Interaction of hydrogen and water with diamond (100): Infrared spectroscopy / Journal of Vacuum Science \& Technology A, 1993, 11(4): 1992-1997.
- 130. F. K. de Theije, M. F. Reedijk, J. Arsic, W. J. P. van Enckevort, and E. Vlieg, Atomic structure of diamond {111} surfaces etched in oxygen water vapor / Physical Review B, 2001, 64(8): 085403.
- 131. Ristein, J., Diamond surfaces: familiar and amazing / Applied Physics A, 2006, 82(3): 377-384.

- 132. Landstrass, M. I. and K. V. Ravi, Resistivity of chemical vapor deposited diamond films / Applied Physics Letters, 1989, 55(10): 975-977.
- 133. F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley, Origin of Surface Conductivity in Diamond / Physical Review Letters, 2000, 85(16): 3472-3475.
- D. Takeuchi, M. Riedel, J. Ristein, and L. Ley, Surface band bending and surface conductivity of hydrogenated diamond / Physical Review B, 2003, 68(4): 041304.
- M. Riedel, J. Ristein, and L. Ley, Recovery of surface conductivity of Hterminated diamond after thermal annealing in vacuum / Physical Review B, 2004, 69(12): 125338.
- 136. Yan, C. X. and Q. W. Jiang, Effects of atmospheric species and vacancy defect on electron transfer between diamond (0 0 1) surface and adlayer / The European Physical Journal - Applied Physics, 2012, 59(1): 11303.
- 137. Petrini, D. and K. Larsson, Electron transfer from a diamond (100) surface to an atmospheric water adlayer: A quantum mechanical study / Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(37): 13804-13812.
- 138. V. I. Kuchuk, E. V. Golikova, Yu. M. Chernoberezhskii, V. S. Grigor'ev, Electrosurface properties and aggregation kinetics of natural diamond sol in LiCl solutions / Colloid Journal, 2011, 73(3): 352-362.
- Woodruff D.P., Delchar T.A., Modern techniques of surface science / 2 ed, Cambridge University Press, 1994, 586 p.
- Bobrov K, Shechter H, Hoffman A and Folman M, Molecular oxygen adsorption and desorption from single crystal diamond (1 1 1) and (1 1 0) surfaces / Appl. Surf. Sci., 2002, 196, 173–80.
- 141. Badziag P., and Verwoerd W. S., MNDO analysis of the oxidised diamond (1 0 0) surface / Surf. Sci., 1987, 183, 469–83.
- 142. Zheng X. M. and Smith P. V., The stable configurations for oxygen chemisorption on the diamond (1 0 0) and (1 1 1) surfaces / Surf. Sci., 1992, 262, 219–34.

Frenklach M., Huang D., Thomas R. E., Rudder R. A. and Markunas R. J.,
Activation energy and mechanism of CO desorption from (1 0 0) diamond surface
/ Appl. Phys. Lett., 1993, 63 3090–2.

Результаты диссертации опубликованы в статьях:

- Kononenko V. V., Konov V. I., Gololobov, V. M., Zavedeev, E. V., Propagation and absorption of high-intensity femtosecond laser radiation in diamond / Quantum Electronics, 2014, 44(12): 1099-1103.
- Kononenko V. V., Gololobov V. M., Komlenok M. S., Konov V. I., Nonlinear photooxidation of diamond surface exposed to femtosecond laser pulses / Laser Physics Letters, 2015, 12(9): 5.
- Kononenko, V. V., Gololobov, V. M., Pashinin, V. P., Konov, V. I., Laser nanoablation of diamond surface at high pulse repetition rates / Quantum Electronics, 2016, 46(10): 899-902.
- 4. Kononenko V. V., Gololobov V. M., Konov V. I., Latent laser-induced graphitization of diamond / Applied Physics A, 2016, 122(3): 258.
- Gololobov V. M., Kononenko V. V., Konov V. I., Laser structuring of the diamond surface in the nanoablation regime / Quantum Electronics, 2016, 46(12): 1154-1158.
- Аннотация к итоговому отчету о выполнении проекта РНФ № 14-22-00243 «Углеродная фотоника», ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, 2018.
- Kononenko V. V., Vlasov I. I., Gololobov V. M., Kononenko, T. V., Semenov T. A., Khomich A. A., Shershulin V. A., Krivobok, V. S., Konov, V. I., Nitrogenvacancy defects in diamond produced by femtosecond laser nanoablation technique / Applied Physics Letters, 2017, 111(8): 4.