

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



На правах рукописи

Кононенко Виталий Викторович

## **Лазерно-стимулированные процессы на поверхности алмаза**

Специальность 01.04.21 —  
«Лазерная физика»

Диссертация на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант:  
докт. физ.-мат. наук, академик РАН  
Конов Виталий Иванович

Москва — 2019

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>Глава 1. Эксперимент</b> . . . . .	<b>18</b>
1.1 Методика лазерного воздействия на поверхность алмаза . . . . .	18
1.2 Фемтосекундная интерференционная микроскопия как инструмент исследования быстропротекающих светоиндуцированных процессов . . . . .	24
1.3 Низкокогерентная интерферометрия и фотолюминисцентная микроскопия как методы <i>on line</i> контроля лазерного воздействия на поверхность . . . . .	29
<b>Глава 2. Возбуждение и релаксация электронной и ионной подсистем алмаза при воздействии на него интенсивных лазерных импульсов</b> . . . . .	<b>34</b>
2.1 Динамика возбуждения и релаксации электронной подсистемы алмаза при его облучении фемтосекундным излучением . . . . .	34
2.2 Динамика нагрева алмаза фемтосекундными импульсами и его остывания . . . . .	38
2.3 Распространение и поглощение импульсного излучения в приповерхностном слое алмаза . . . . .	42
2.4 Выводы к Главе 2 . . . . .	53
<b>Глава 3. Многоимпульсная лазерная абляция графитизированной поверхности</b> . . . . .	<b>56</b>
3.1 Классическая модель абляции поверхности алмаза . . . . .	56
3.2 Структура и свойства поверхностного слоя, графитизированного в процессе абляции . . . . .	70
3.3 Лазерная абляция как инструмент для микроструктурирования и микропрофилирования алмаза. . . . .	77
3.4 Контроль лазерной обработки поликристаллического алмаза. . . . .	88
3.5 Выводы к Главе 3 . . . . .	97

<b>Глава 4. Режим лазерной нанообработки поверхности алмаза при многоимпульсном воздействии низкой интенсивности . . . . .</b>	<b>99</b>
4.1 Первые наблюдения безграфитизационного лазерного травления алмазной поверхности . . . . .	99
4.2 Нанообработка при низких и сверхнизких давлениях . . . . .	103
4.3 Нанообработка в условиях внешнего нагрева . . . . .	111
4.4 Влияние параметров лазерного излучения на скорость нанообработки алмаза . . . . .	114
4.5 Предполагаемые механизмы нанообработки . . . . .	121
4.6 Выводы к Главе 4 . . . . .	130
<b>Глава 5. Лазерная графитизация поверхности алмаза . . . . .</b>	<b>133</b>
5.1 Графитизация поверхности высокоинтенсивным одиночным импульсом . . . . .	134
5.2 Аккумуляционная графитизация алмаза при многоимпульсном низкоинтенсивном облучении . . . . .	148
5.3 Соотношения скоростей графитизации алмаза в различных режимах воздействия и нанографитизация. . . . .	165
5.4 Выводы к Главе 5 . . . . .	170
<b>Глава 6. Модификация структуры алмаза, развивающаяся в процессе нанообработки . . . . .</b>	<b>172</b>
6.1 Лазерная генерация NV комплексов в алмазе . . . . .	172
6.2 Лазерная нанообработка как новый метод формирования активных наноструктур для алмазной фотоники . . . . .	188
6.3 Выводы к Главе 6 . . . . .	196
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>199</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений . . . . .</b>	<b>201</b>
<b>Словарь терминов . . . . .</b>	<b>202</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>203</b>

	Стр.
<b>Список рисунков</b> . . . . .	<b>224</b>
<b>Список таблиц</b> . . . . .	<b>234</b>

*Моей жене Ксении и детям Владу, Даше, Ане.*

## Введение

### **Актуальность темы.**

Фундаментальные исследования физики лазерно-индуцированных процессов в широкозонных материалах в значительной степени продиктованы технологическими проблемами их обработки, модификации их свойств, функционализации поверхности и т.д. Несомненно проблема обработки алмаза является одним из ключевых факторов, ограничивающих в настоящее время его широкое применение в оптике, электронике и других областях [1—3]. Чрезвычайная твердость и химическая инертность алмаза постоянно стимулирует изучение лазерных процессов, эффективных для его объемной и, особенно, поверхностной обработки, что определяет высокую актуальность диссертации.

Интерес к изучению алмаза чрезвычайно возрос в начале 90-х годов прошлого столетия в связи с развитием методов его газофазного осаждения и за это время прошел две стадии. Первоначально он объяснялся уникальной комбинацией механических, теплофизических, оптических и электрических свойств этого кристалла. Благодаря этому алмаз считался незаменимым материалом во множестве экстремальных приложений и выступал как материал для силовой оптики [4; 5], материал для эффективного отвода тепла [6], основа для высоковольтных коммутаторов [7], материал для защиты от агрессивной среды [8], материал для метрологии ионизирующих излучений [9] и т.д.

Вышеперечисленные области применения алмаза, также, как и многие другие, нуждаются в подходящих инструментах обработки алмаза на микро и макроуровне. Одним из наиболее эффективных считается лазерная абляция - традиционный метод локального воздействия, который основан на импульсном нагреве и испарении поверхностного слоя мишени. Скорости удаления вещества, которые достигаются при абляции алмаза, характерны для абляции металлов и для наносекундного излучения составляют сотни нанометров [10]. Особенностью абляции алмаза является обязательная промежуточная графитизация [11]. При этом меняются не только оптические и электрические [12], но и химические свойства поверхности [13].

Эта способность алмаза локально перестраивать структуру под воздействием внешних воздействий очень важна, поскольку позволяет в принципе, при наличии подходящего инструмента, конструировать поверхность с заданными

свойствами (кристаллической структурой, фазовым составом, электропроводностью). Эти фундаментальные возможности могут быть реализованы при наличии детальнейших знаний о механизмах передачи лазерной энергии в алмаз, механизмах и скоростях ее диссипации, зависимостях скорости абляции/графитизации от параметров импульсного излучения, свойствах графитизированной при абляции фазы, факторах, ограничивающих точность абляционного воздействия и возможности его контроля. Указанному кругу вопросов посвящены Главы 1 - 3 настоящей работы.

С того момента, как были изучены свойства азотно-вакансионных комплексов (NV центров) в алмазе [14], интерес к алмазу получил новое направление. На данный момент алмаз считается идеальной платформой для построения квантово-оптических микросхем оптического диапазона [15]. Такая микросхема в своей основе представляла бы нанокompозит - упорядоченный массив активных центров однофотонной эмиссии и графитизированных проводящих областей в алмазной матрице. Если подобное устройство будет реализовано, алмаз может существенно потеснить кремний, и стать основой элементной базы активных устройств квантовой оптики с уникальными характеристиками.

Однако этот потенциал до сих пор не реализован, поскольку для алмаза отсутствует аналог фотолитографических методов, которые в свое время позволили обеспечить развитие кремниевой электроники. Поэтому сегодня усилия направлены главным образом на поиск и исследование контролируемых методов перестройки структуры алмаза, и как следствие модификации его свойств на наноразмерном и атомарном уровнях.

Принципиальная возможность лазерной модификации поверхности [16—18] и генерации дефектов в кристаллах [19—21], а также в стеклах [22; 23] известна достаточно давно. Возможность реализации аналогичных процессов в алмазе, который отличается высокой жесткостью кристаллической решетки и химической устойчивостью была нами впервые продемонстрирована в 2003 году [24—26]. Был обнаружен специфический режим лазерного воздействия, при котором плотность энергии ниже порога графитизации, однако травление не останавливается. Особенно интересно, что при этом скорость удаления материала кардинально падает - до величин менее  $10^{-3}$  нм за импульс. Именно этот фактор позволил ввести для описания этого режима термин «наноабляция» [27], который закрепился в литературе. Важной особенностью данного режима является отсутствие заметной графитизации, т.е.  $sp^2$  гибридные связи если

и возникают в результате лазерного воздействия, их количество очень мало и не вносит заметного вклада в оптическое поглощение поверхности. Далее в 2017 году нами был обнаружен еще один ключевой аспект процесса нанооблации. Было показано, что в этом режиме в поверхностном слое алмаза формируются NV центры, причем, как нейтральные, так и отрицательно заряженные [28]. Отметим, что ключевые результаты по нанооблации алмаза фемтосекундным излучением и сопровождающей ее генерации NV центров представлены в кандидатской диссертации Гололобова В.М. [29], в которой автор выступал в качестве научного руководителя.

Существует еще один режим лазерного воздействия на алмаз, который мы назвали аккумуляционной графитизацией [30]. Особенность этого режима заключается в постепенном накоплении скрытых дефектов, которые развиваются при длительном облучении образца, благодаря чему видимая графитизация возникает после определенного инкубационного периода [31]. Отметим, что другие авторы, работая в этом режиме, также реализовали генерацию активных центров, но в объеме алмаза [32]. Физика аккумуляционного режима ранее была практически не изучена, поскольку сложно характеризовать наноизменения в облученной зоне. Изучению нанооблации и аккумуляционной графитизации, как методам нанообработки и наномодификации поверхности алмаза посвящена большая часть диссертации (Главы 4,5,6).

### **Степень разработанности темы.**

Последние 30 лет благодаря технологиям осаждения вещества из газовой фазы алмаз является технологически доступным материалом [33]. Сегодня CVD монокристаллы удовлетворяют требованиям, необходимым для создания не только электронных [34] и фотонных [35], но и квантовых устройств [36]. Первые эксперименты по газофазному осаждению алмаза были проведены в 70-х годах прошлого столетия [37], а совсем недавно реализованы режимы осаждения, обеспечивающие скорости роста пленок высокого оптического качества вплоть до 100 мкм/час [38] и методы осаждения продолжают совершенствоваться - предложен лазерно-плазменный синтез алмазных пленок при атмосферном давлении [39].

Круг изучаемых на сегодняшний день явлений, связанных с алмазом, достаточно широк. Прежде всего, это физические процессы, связанные с фотоэмиссией [40; 41], фотовозбуждением [42—45], мобильностью [46—48] и рекомбинацией [49—51] электронных носителей в алмазе. Следует также отметить развитие методов КР спектроскопии для исследования структуры углеродных материалов

[52—54], изучение термической графитизации алмаза [55; 56], его окисления [57], методов его имплантации и отжига [25; 58—61], электронно-лучевой и ионной обработки [62—66]. Появляется все больше работ, связанных с применением алмаза: создание быстрых алмазных оптоэлектронных ключей [67], использование алмаза в солнечных панелях [68], создание рамановского лазера на алмазе [69], попытки получить алмаз с проводимостью n-типа путем диффузии дейтерия в поверхностный слой алмаза легированного бором и последующего термического отжига [70] и пр.

Первые эксперименты по лазерному разрушению природного монокристалла алмаза импульсным излучением датируются 1965 годом [11; 71] и, с тех пор в этом направлении накоплен большой экспериментальный материал, значительную долю которого составляют наши исследования. В работе [10] изучалось травление монокристаллического алмаза наносекундными импульсами (ArF эксимерный лазер,  $\hbar\omega = 6.4$  эВ) и был сделан вывод о лазерной графитизации как о промежуточной стадии лазерного травления алмаза. Сегодня считается, что лазерная обработка алмаза в основном определяется метастабильностью его кристаллической структуры. При нагревании до  $\sim 2000$ К алмазная решетка имеет тенденцию перестраиваться глобально - так называемая термографитизация [55; 56]. Для лазерной обработки этот фактор становится ключевым признаком, поскольку поглощение графита намного выше, чем поглощение алмаза, например для видимого света разница составляет 7 порядков.

При интенсивном импульсном облучении алмазной поверхности одновременно происходят два процесса: во-первых, графитизация алмаза, а во-вторых - абляция графитоподобного слоя и, таким образом, продвижение его вглубь материала в каждом последующем импульсе. В экспериментах [72; 73] было показано, что данная модель травления применима и при травлении алмазных пленок импульсным излучением с величиной энергии кванта существенно меньшей ширины запрещенной зоны алмаза (KrF лазер,  $\hbar\omega = 5$  эВ; XeCl лазер,  $\hbar\omega = 4.02$  эВ; CO<sub>2</sub> лазер,  $\hbar\omega = 0.12$  эВ).

На данный момент установлены основные закономерности испарительной абляции поверхности алмаза. В частности, изучены зависимости ее скорости от параметров лазерного облучения, исследованы свойства графитизированного слоя, разработаны методы прецизионного микроструктурирования поверхности алмаза [74]. Указанным задачам в значительной мере посвящена настоящая работа. В течение последних лет проведено существенное количество прикладных

исследований по лазерной микрообработке поверхности [75—81] и объема алмаза [82—85].

Нужно также отметить, что на данный момент лазерное воздействие используется достаточно широко для самых различных манипуляций с углеродными материалами. Например, абляция углерода фемтосекундными импульсами успешно используется при синтезе одномерных углеродных цепочек [86; 87]. Методика лазерной графитизации в объеме алмаза позволяет рисовать проводящие нити для сбора заряда в детекторах частиц [88], и даже формировать стенки оптических волноводов в массиве кристалла [89]. И непрерывное, и импульсное лазерное излучение активно применяется для синтеза и модификации углеродных наночастиц [90—92]. Интенсивное лазерное воздействие использовалось, чтобы получить обратный переход из графитовой фазы в алмазную [93], и недавно синтезировать новую сверхтвердую фазу углерода - Q-углерод [94].

В процессе лазерной абляции происходит графитизация поверхности алмаза, что резко меняет ее свойства. По этой причине вопрос о свойствах и структуре этого слоя имеет принципиальное значение. В работах по лазерной обработке алмаза сообщалось о влиянии поверхностной графитизации на фрикционные свойства [95; 96]. На оптические и электрические свойства лазерно-графитизированной поверхности алмаза было обращено внимание в [79]. Отметим, что поскольку модифицированная излучением поверхность становится проводящей, то электрические свойства сформированного графито-подобного слоя оказываются важными при формировании омического контакта к алмазу [79], а также для его металлизации [97]. В ряде работ предложена перспективная технология металлизации алмаза электрохимического осаждения металлов на графитизированную поверхность [98] и на поверхность, легированную примесными ионами [99].

Сегодня алмаз занимает все новые ниши. Наиболее масштабными направлениями, по видимому, являются нанофотоника и квантовая оптика. Ее основой становятся NV центры, которые позволяют оптически управлять и считывать свои спиновые состояния [14]. При этом время когерентности этих состояний порядка миллисекунд при комнатной температуре [100]. Отметим, что первоначально были обнаружены и исследованы NV центры естественного происхождения. В данный момент ключевой задачей является контролируемое и позиционируемое формирование этих дефектов. NV центры обычно генерируются в обогащенном азотом алмазе в результате радиационного разрушения его решетки и последу-

ющего отжига при температурах выше, чем  $\sim 700\text{C}$  [101; 102]. В этих условиях вакансия перемещается по кристаллу, встречает свободный атом азота замещения и соединяется с ним. В природе образование NV-комплексов, таким образом, является стохастическим процессом, и их детерминированная генерация в данной точке кристалла является довольно сложной проблемой.

Используя синтетический алмаз, удалось продемонстрировать его перспективы на многих важных направлениях, большинство из которых принципиально новые. Среди них: квантовая обработка информации [36], нелинейная алмазная фотоника [103], ближнепольная микроскопия на однофотонных источниках [104], алмазные детекторы излучения [105], зондовая магнитометрия [106] и пр. Созданы прототипы оптических наноэлементов на алмазе: однофотонные эмиттеры [106] и их матрицы [107], резонаторы [108] и световоды [109] на фотонных кристаллах, интегрированные линзы [110] и волноводы [111]. Недавно продемонстрирована возможность позиционирования оптических центров в объеме кристалла с точностью около 50 нм [32] и в резонаторе [65]. Также была продемонстрирована возможность взаимодействия NV центров со светом, локализованным во внешних планарных волноводах [112] и во внешних волноводах, изготовленных с помощью лазерной полимеризации [113].

Однако, все эти прототипы созданы с помощью высокоэнергетичных частиц: методами ионного травления [64], электронного травления [66] и имплантации [59]. Их существенными ограничениями являются низкая масштабируемость и заметное повреждение решетки. Последнее обстоятельство также является ограничивающим фактором при лазерно-графитизационной генерации NV центров, при которой они возникают вблизи областей графитизации, созданных в процессе лазерного воздействия [114; 115]. В настоящее время прецизионная нанообработка/наномодификация поверхности алмаза является ключевой проблемой, которая ограничивает перспективы его применения на практике [15]. Этот факт постоянно стимулирует поиск новых и модификацию известных методов, например, с использованием реактивного ионного травления [116], химического травления возбужденными адсорбатами [117], с помощью дельта-легирования [118] и т.д. Отдельной проблемой является формирование NV центров в требуемом месте кристалла. Значительные усилия предпринимаются для того, чтобы применить для этой цели ионную [101; 107] и электронную [66; 119] бомбардировки. Недавно в наших работах была продемонстрирова-

на принципиальная возможность лазерного нанотравления алмаза и лазерной генерации приповерхностных NV центров [27; 28].

В значительной мере интерес к локальной графитизации алмаза связан с потенциальной возможностью создания углеродных  $sp^2/sp^3$  композитов. Алмаз и графит являются наиболее известными углеродными аллотропами и обладают различными типами гибридизации. Поэтому их физические свойства совершенно разные. Например, удельное электрическое сопротивление ( $R$ ) алмаза превышает  $10^{10}\Omega\cdot\text{см}$ , [46], тогда как графит является отличным проводником ( $R \sim 10^{-5}\Omega\cdot\text{см}$ ) [120]. Поскольку обе эти структурные формы стабильны при комнатных температуре и давлении, возник интерес к созданию углеродных наноструктурированных систем, состоящих из алмазной и графитовой фаз.

Основная проблема состоит в том, чтобы создать или организовать структуру, в которой чередующиеся алмазные / графитовые области находятся в непосредственной близости друг к другу и при этом обладают совершенной структурой. Первое требование может быть полностью удовлетворено при лазерной обработке алмаза [10]. Второе выполнить сложнее, поскольку кристаллическое совершенство лазерно-графитизированной фазы довольно низкое. Рамановская микроспектроскопия идентифицирует модифицированный лазером алмаз как неупорядоченную форму углерода [12; 121], которая намного ближе к стеклоуглероду, чем к высокоориентированному пиролитическому графиту (HOPG) [122]. По существу, лазерно-графитированный алмаз представляет собой смесь аморфного углерода с  $sp^2$  связью, смешанного с нанокристаллическим графитом с размером зерна аргох 3 нм [122; 123]. Высокая степень аморфизации в лазерно-графитизированной углеродной фазе существенно ухудшает ее проводимость и ограничивает диапазон возможных применений. Типичное удельное сопротивление лазерно-графитированного поверхностного слоя превышает  $10^{-4}\Omega\cdot\text{см}$  [79; 124]. В случае локальной графитизации внутри кристалла [83] проводимость еще хуже ( $R > 10^{-2}\Omega\cdot\text{см}$ ) [82; 125].

Нужно отметить, что основная часть исследований описанных в настоящей работе проведена с использованием сверхкоротких лазерных импульсов, которые позволяют вкладывать необходимое количество энергии в среду за очень малое время - много меньшее времени реакции решетки. Именно благодаря этому обстоятельству фемтосекундная обработка стала очень мощным инструментом для создания фотонных элементов в диэлектриках [126]. Сегодня лазерная индустрия в значительной мере ориентируется на эту технологию в своих продуктах.

Лазерные компании, такие как Spectra Physics, Coherent, Light conversion, IMRA America и Menlo, в настоящее время выпускают очень стабильные высокочастотные фемтосекундные системы, необходимые для инициации относительно медленных фотопроцессов. Развивается профессиональный интерфейс для фемтообработки: например, Nanoscribe (Германия), создает удобные и полностью интегрированные фемтосекундные лазерные системы для 3D-лазерной записи в фоторезистах ([www.nanoscribe.de](http://www.nanoscribe.de)). Наиболее важно, что старт-ап компании начали использовать фемтосекундную лазерную запись для изготовления реальных приложений для конечных пользователей. Например, Optoscribe (Шотландия), создает 3D-волноводы для оптических коммуникаций и астрофотоники ([www.optoscribe.com](http://www.optoscribe.com)), OZ Optics (Канада) создают оптические делители для мониторинга мощности излучения в волокне ([www.ozoptics.com](http://www.ozoptics.com)), FemtoFiberTec (Германия) производит брэгговские решетки для измерения температуры, деформаций, давления и вибраций ([www.femtofibertec.de](http://www.femtofibertec.de)), FEMTOprint (Швейцария) реализует фотонные устройства в стеклах и полимерах для микромеханики и 5D-памяти с высокой плотностью ([www.femtoprint.ch](http://www.femtoprint.ch)) и т.д. Все эти примеры доказывают перспективность распространения фемтосекундных лазерных технологий на сферу нанобработки алмаза.

**Целью** данной работы являлось изучение физики лазерно-стимулированных процессов абляции и структурной модификации поверхности алмаза. В частности, были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Исследование физики процессов возбуждения и релаксации электронной и ионной подсистем алмаза при воздействии интенсивных лазерных импульсов;
2. Исследование физических закономерностей обнаруженного нами процесса наноабляции поверхности алмаза в воздухе;
3. Изучение нового режима аккумуляционной графитизации - скрытого промежуточного накопления лазерно-стимулированных повреждений решетки алмаза;
4. Изучение основных закономерностей обнаруженного нами процесса лазерного формирования NV-центров в поверхностном слое алмаза и установление физических взаимосвязей между процессами генерации NV центров и наноабляционным удалением углерода.
5. Разработка физических основ абляционного микроструктурирования поверхности алмаза, создание прототипов алмазных оптических устройств.

**Научная новизна:**

Проведенный цикл исследований позволил систематизировать современные знания о лазерно-стимулированных процессах на поверхности алмаза и заложить основы нового направления лазерной нанобработки алмаза и функционализации его поверхности, которое основывается на возможности инициировать в алмазе процессы атомарного масштаба, включая травление поверхности и генерацию структурных дефектов с последующим формированием примесных комплексов. Основные защищаемые положения имеют приоритетный характер и важны для развития теорий равновесных и неравновесных аллотропных переходов, теории поверхностных плазмохимических реакций, теории дефектообразования.

**Практическая значимость.**

Логическим завершением экспериментов по сверхточной лазерной микро и нанобработке поверхности алмаза стала демонстрация возможности применения абляции для изготовления алмазных дифракционных оптических элементов (ДОЭ): цилиндрической и сферических линз, фокусаторов гауссова пучка в сложные геометрические фигуры, фазовой решетки. Таким образом, впервые поставлена и решена задача синтеза дифракционных элементов проходной алмазной оптики для управления лазерными пучками. Показана экспериментальная возможность контроля лазерного воздействия с помощью низкокогерентной оптической интерферометрии.

Проведенные исследования открывают широкие перспективы создания новых типов дефектов и нанокompозитов на основе алмаза, необходимых для развития устройств нано/биофотоники, квантовой оптики и нанозондирования. С помощью обнаруженных и изученных режимов лазерного воздействия оказывается возможной реализация целого ряда наноструктур: (i) матрицы упорядоченных оптических центров, точно локализованных для эффективного взаимодействия с планарными световодами на алмазе; (ii) диэлектрические поверхностные наноструктуры (метаповерхности), (iii) поверхность алмаза с графитизированными нановключениями для создания плазмонных устройств оптического диапазона спектра.

**Методология и методы исследования.**

Проведенные эксперименты в основном заключались в лазерной обработке поверхности образцов алмаза с контролем состояния облученной зоны, кото-

рое осуществлялось как в процессе воздействия, так и после его завершения. Источниками излучения служили лазеры, генерирующие импульсы различной длительности (от 100 фс до 1 мкс) в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах. Облучение алмазных образцов с разной концентрацией азота проводилось при широком варьировании параметров облучения, в разных атмосферах и при различных давлениях, при варьируемой температуре алмаза. Облучаемая поверхность, ее свойства и рельеф изучались методами оптической и электронной микроскопии (в том числе просвечивающей), атомно-силовой и интерференционной профилометрии, оптической спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Применялись следующие оригинальные методики:

- фемтосекундная интерференционная микроскопия предназначена для изучения динамики и степени интенсивности быстрых, как правило, обратимых процессов в среде. Позволяет измерять степень ее ионизации, модификации, нагрева и деформации.
- низкокогерентная интерферометрия предназначена для контроля удаления материала с нанометровой точностью в процессе лазерного воздействия.
- фотолюминесцентная сканирующая микроскопия предназначена для измерения люминесцентных свойств в зоне воздействия, как в процессе облучения, так и после него.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Кристаллическое совершенство графитизированной лазерным излучением фазы критически зависит от ориентации алмаза: слой, получаемый на грани (111), по своей структуре приближается к высокоупорядоченному пиролитическому графиту. Толщина графитизированного поверхностного слоя определяется глубиной зоны теплового воздействия и меняется в зависимости от длительности лазерного импульса.
2. Нанобляционное травление алмаза является фотостимулированным окислением и протекает при интенсивности ниже порога графитизации поверхности с характерными скоростями менее  $10^{-2}$  нм/импульс. Лазерно-индуцированное возбуждение электронной подсистемы алмаза приводит к кардинальному уменьшению величины энергии активации процесса окисления: от  $\approx 2.7$  эВ/атом (термическое окисление) до  $\approx 0.1$  эВ/атом (нанообляция).

3. Аккумуляционная графитизация поверхности алмаза является термостимулированным процессом с характерными скоростями  $\sim 10^{-4}$  – 1 нм/импульс. Верхний предел этой скорости ограничен одноимпульсной графитизацией, а нижний определяется конкуренцией между графитизацией и наноабляционным травлением.
4. В наноабляционном режиме воздействия в приповерхностном слое формируются азотно-вакансионные комплексы - NV-центры. Процесс является фотостимулированным, а скорость генерации NV центров пропорциональна 3-ей степени плотности индуцированной в алмазе плазмы.

### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертации докладывались на 5-ой Международной конференции «Применения алмазных пленок и родственных материалов» (1999г.), 10-ой Европейской конференции «Алмаз, алмазоподобные материалы, нитриды и карбид силикона» (1999г.), Международной конференции Молодых ученых и специалистов «Оптика-99» (1999г.), Международном симпозиуме «Промышленные лазеры и контроль» (1999г.), Тематической конференции «Дифракционная оптика 99» (1999г.), Международной конференции «Алмаз 2000» (2000г.), IX Международной конференции «Лазерные микротехнологии» (2000г.), V Международной конференции «Применение лазеров в микроэлектронной и оптоэлектронной промышленности» (2000г.), Международной конференции «Алмаз и родственные материалы» (2000г.), Международной конференции «Алмаз 2002» (2002г.), Харьковской научной ассамблее (2003г.), Международных конференций «Передовые лазерные технологии», (ALT - 2004г., 2006г., 2017г., 2019г.), Международной конференции «Лазеры в производстве» (2005г.), Международной конференции «Металлургические покрытия и тонкие пленки» (2007г.), Международной конференции по лазерной абляции (COLA, 2017г.), Международной конференции «Основы лазерных микро и нанотехнологий» (FLAMN, 2013г.), 3-м китайско-русском научном семинаре по тенденциям и вызовам в методах получения и обработки алмаза (2017г.), III и VIII Международных молодежных научных школ-конференций «Современные проблемы физики и технологий», (2014г., 2019г.)

### **Личный вклад.**

В диссертацию вошли исследования, проведенные автором под научным руководством В.И.Конова в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН в 1999 - 2018 гг. Автором были предложены способы решения поставленных задач и проведены эксперименты. Все вошедшие в диссертацию результаты получены либо непосредственно автором, либо при его определяющей роли. Часть экспериментов выполнена в сотрудничестве с С.М.Пименовым, Т.В.Кононенко, М.С.Комленком, В.М.Гололобовым, Е.В.Заведеевым, И.И.Власовым, Р.А.Хмельницким, А.В.Хомичем и А.А.Хомичем.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 37 печатных изданиях, 23 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 23 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 10 — в сборниках материалов конференций, 4 — в виде глав коллективных монографий.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 234 страницы, включая 97 рисунков и 8 таблиц. Список литературы содержит 230 наименований.

## Глава 1. Эксперимент

### 1.1 Методика лазерного воздействия на поверхность алмаза

**Алмаз** Последние достижения в области газофазного синтеза позволяют получать как монокристаллические [127], так и поликристаллические [128] алмазные пластины с оптическими и теплофизическими свойствами, близкими и даже лучше, чем у природного алмаза Па типа (теплопроводность  $\approx 18$  Вт/см  $\cdot$  К и коэффициент поглощения в ИК диапазоне спектра  $\approx 5 \cdot 10^{-2}$  см $^{-1}$ ).

Используемые в экспериментах алмазы были получены методом газофазного осаждения в плазменном СВЧ реакторе. Поликристаллические были получены в Институте общей физики РАН, монокристаллы произведены Innovative Plasma Systems, Германия. После отделения от подложки и механической полировки шероховатость облучаемой стороны не превышала  $1 \div 2$  нм при толщине алмазных пластин  $\sim 0.5$  мм.

И поликристаллические и монокристаллические образцы имели так называемое «оптическое качество», что означает, что пропускание в дальнем ИК диапазоне спектра данных образцов близко к максимальному (около 70%). Образец высококачественного поликристаллического алмаза и спектр его пропускания в видимой области спектра по сравнению с природным монокристаллом Па типа показан на рисунке 1.1.

Концентрация азота в монокристаллах была оценена  $\approx 1$  ppm исходя из коэффициента поглощения на длине волны 270 нм [129] (рис. 1.2).

**Лазерные системы** Основные параметры лазерных систем, использованных в экспериментах, приведены в таблице 1. Длительность импульса варьировалась в диапазоне от фемто- до микросекунд. Ниже описаны две основные экспериментальные установки: на основе эксимерного лазера с равномерным распределением интенсивности в пучке и на основе Ti:sapp лазера с гауссовым распределением интенсивности в пучке. Остальные лазерные схемы сходны с указанными. Описание экспериментальных установок можно также найти в работах [27; 130—132].

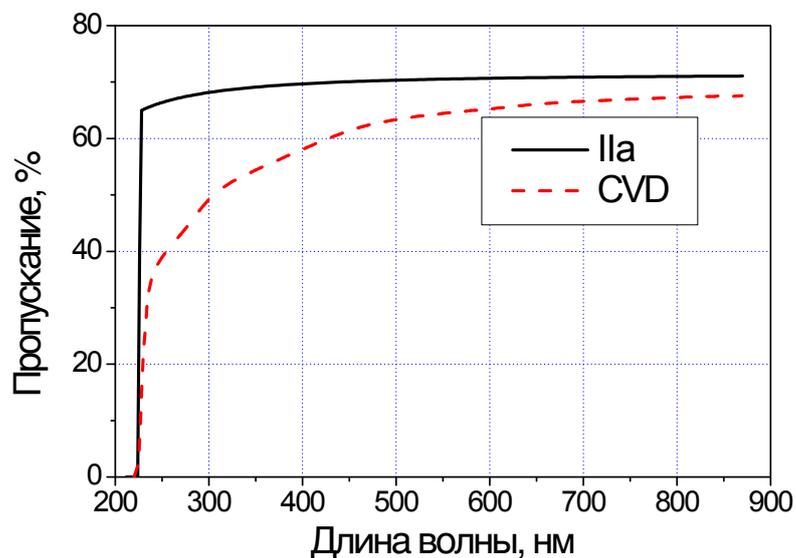
В одной из основных экспериментальных установок (рис. 1.3) для обработки поверхности алмазных пластин источником излучения служил импульсный

эксимерный (KrF/ArF) лазер (длина волны  $\lambda = 248/193$  нм, Lambda Physik). Энергия лазерного импульса составляла  $\sim 200$  мДж при частоте следования импульсов 50 Гц и длительности лазерного импульса 15 нс. Стабильность импульсов контролировалась пироэлектрическим датчиком с чувствительностью 18 В/Дж и осциллографом. При частоте излучения 50 Гц неустойчивость энергии от импульса к импульсу достигала 10%. Набор интерференционных фильтров позволял варьировать энергию излучения.

В связи с однородным распределением энергии в пучке эксимерного лазера с плоским резонатором, наиболее удобной для формирования пятна облучения является оптическая проекционная схема (рис. 1.3). Изображение маски



а)



б)

Рисунок 1.1 — (а) образец высококачественной поликристаллической алмазной пластины диаметром 16 мм и толщиной 0.8 мм; (б) спектр пропускания поликристаллического алмаза по сравнению с природным монокристаллом IIa типа.

проецировалось на поверхность алмазной пленки короткофокусным объективом. Данный объектив позволял варьировать линейное уменьшение проекции в диапазоне 1:10 - 1:20 в зависимости от параметров схемы. Отметим, что при использовании микросекундного Nd-YAG лазера также применялась проекционная оптическая схема.

С помощью установки, использующей в качестве источника излучения эксимерный лазер, были проведены эксперименты по абляции алмаза, по микроструктурированию его поверхности и формированию рельефа алмазных оптических элементов, по изучению скоростей наноабляции монокристалла алмаза и его оптического пропускания в зависимости от энергии лазерного облучения и температуры внешнего нагрева.

Второй наиболее важной системой являлась лазерная система, состоящая из Ti:sapp лазера (Tsunami, Spectra Physics) и регенеративного усилителя (Spitfire, Spectra Physics). Она излучала 100 фс импульсы с энергией  $\approx 1$  мДж при частоте следования 1 кГц на длине волны 800 нм.

Для лазеров с гауссовым распределением интенсивности излучения в пучке использовалась фокусировка лазерного излучения с помощью сферических или асферических линз, что позволяло получать на поверхности образца плотность излучения до  $1000 \text{ Дж/см}^2$  в центре лазерного пучка. Этот способ использовался как для Ti:sapp лазера, так и для других твердотельных систем. Гауссов диаметр пучка по уровню  $1/e$  при этом варьировался от долей микрона до нескольких десятков микрон. Кроме основной использовалась вторая и третья гармоники (длина

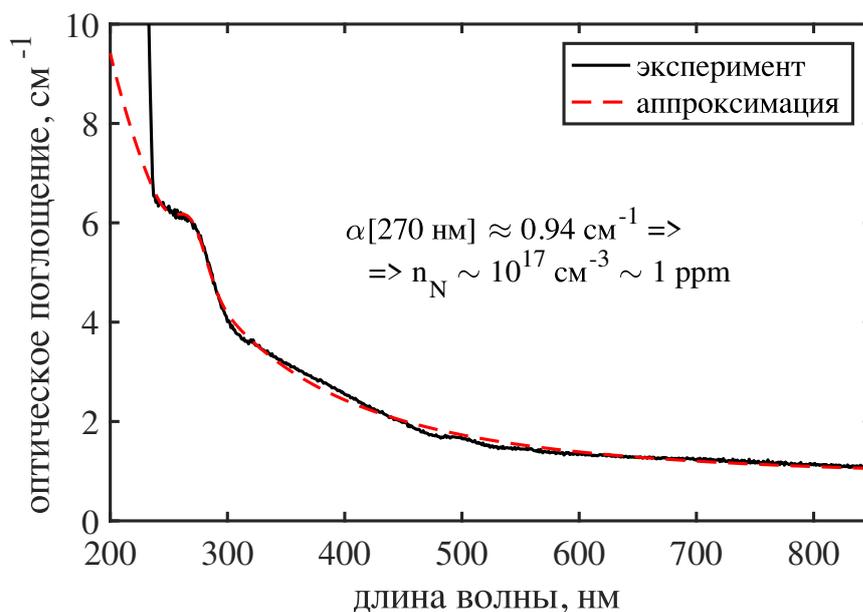


Рисунок 1.2 — Спектр поглощения CVD монокристаллического алмаза.

волны  $\lambda = 400$  нм и  $\lambda = 266$  нм). Их генерации осуществлялась с помощью нелинейных кристаллов b-BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ВВО).

На установке, использующей в качестве источника излучения Ti:sapp лазер, были проведены эксперименты по абляции и наноабляции алмаза, по формированию рельефа алмазных нанорешеток, по изучению одноимпульсной и аккумуляционной графитизации алмаза, по формированию высокоупорядоченного графита на поверхности алмаза, по генерации в приповерхностном слое монокристалла азотно-вакансионных комплексов (NV центров).

Для генерации лазерных импульсов с микросекундной длительностью использовался Nd:YAG-лазер ( $\lambda = 1064$  нм) с волоконно-оптической линией задержки. Лазер осуществлял генерацию с энергией импульса  $\sim 200$  мДж и частотой повторения 100 Гц. Диаметр лазерного пятна на образце был около 100 мкм, а распределение интенсивности излучения в зоне облучения было близко к прямоугольному. Кроме того, в экспериментах использовались первая и вторая гармоники ( $\lambda = 1078/539$  нм) перестраиваемого Nd:YAP лазера работающего в пикосекундной ( $\tau = 300$  пс) и наносекундной ( $\tau = 7$  нс) модах.

Облучение с высокой частотой следования импульсов проводилось в помощью дискового Yb:YAG лазера (Varidisk, Dausinger and Giesen), оснащенный встроенной системой удвоения частоты излучения и генерирующий импульсы субпикосекундной длительности. Использовались оба основных режима генера-

Таблица 1 — Лазерные системы, использованные для воздействия на алмаз

Лазер	Ti:sapp	Nd-YAP	KrF/ArF	Yb:YAG	Nd-YAG
Длительность импульса	100 фс	300 пс	15 нс	400 фс	1.5 мкс
Длина волны, нм	800	539	248	700 фс	1064
	400	1078	193	515 нм	
	266				
Частота, Гц	1000	10	50	$5 \cdot 10^5$	10
Пучок	гаусс.	гаусс.	const	гаусс.	const
Размер пятна, мкм	1 - 10	10 - 30	30 - 100	10	100

ции, в которых частота повторения импульсов составляла 200 кГц и 500 кГц. В первом случае длительность лазерных импульсов была около 400 фс, а во втором - 700 фс. Для получения более низких частот повторения лазерных импульсов установка была оборудована ячейкой Погкельса с внешним охлаждением, которая позволяла управлять частотой их следования.

**Методика воздействия на алмаз** состояла в многоимпульсном облучении поверхности образцов с последующим анализом модифицированной поверхности. Трехкоординатный электромеханический столик с минимальным шагом 1 мкм использовался для сканирования луча по поверхности образца. Сканирование образца и его облучение согласовывались с помощью компьютерного управления процессом перемещения и порядком следования лазерных импульсов. Таким образом, экспериментальная установка обеспечивала одновременный контроль перемещения образца и освещения алмазной поверхности требуемым числом лазерных импульсов.

**Облучение в вакууме и атмосфере инертных газов.** Для исследования влияния окружающей атмосферы на результат лазерного воздействия проведены эксперименты по изучению процессов в алмазе в условиях высокого вакуума,

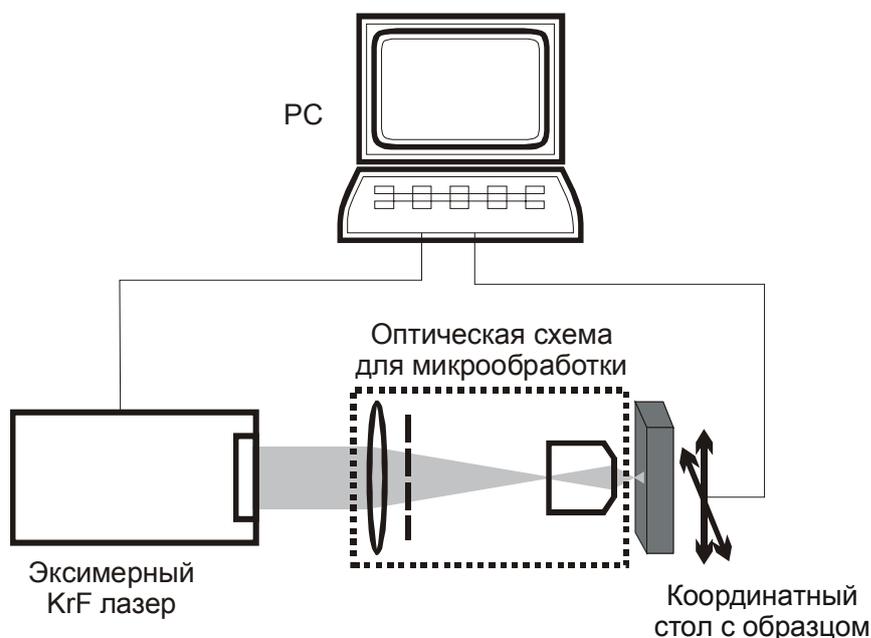


Рисунок 1.3 — Схема установки для формирования микрорельефа на поверхности алмазной пластины.

в которых подавляется процесс фотоокисления поверхности. Для этого использовалась установка, основным элементом которой является литровая вакуумная камера с оптическими вводами. Установка позволяет производить облучение образца через 100 мм объектив, наблюдать за состоянием зоны облучения и регистрировать оптическое пропускание через нее. Минимальное давление в камере достигало  $10^{-7}$  торр (турбомолекулярный насос).

**Облучение в условиях внешнего нагрева.** Для оценки влияния температуры окружающей среды на результат лазерного воздействия проведены эксперименты по абляции алмаза в условиях внешнего нагрева. Нагрев осуществлялся с помощью керамического нагревателя, между пластинами которого плотно зажимался алмазный образец. Температура контролировалась с помощью термопары и варьировалась в диапазоне  $20^{\circ}\text{C} \div 600^{\circ}\text{C}$ .

**Методы анализа результатов лазерного воздействия** Наиболее рутинной операцией при исследовании абляции поверхности является измерение топологии поверхности в зоне облучения и вокруг нее после лазерной обработки, а также после дополнительных манипуляций с образцами (отжиг, окисление, химическое и плазмохимическое травление и т.п.). В описываемых экспериментах для этой цели в основном использовался интерференционный профилометр New View 5000 (Zygo), обеспечивающий вертикальное разрешение 0.1 нм и горизонтальное до 0.5 мкм. Низкокогерентная интерференционная микроскопия является удобным инструментом поверхностных измерений, обеспечивая субмикронное пространственное и нанометровое вертикальное разрешение при измерениях профиля поверхности, что позволяет зафиксировать изменения профиля поверхности, вызванные как абляцией и наноабляцией, так и фазовыми переходами под действием лазерного излучения в освещаемой области. Также использовались атомно-силовой микроскоп (NTEGRA Spectra system и NT-MDT) и сканирующий электронный микроскоп (JEOL). Данные системы применялись для изучения поверхностных структур и наноструктур, скоростей и характера модификации поверхности.

Для анализа результатов лазерного воздействия использовались следующие методы изучения поверхности и свойств модифицированного слоя:

1. Сканирующая фотолюминисцентная микроскопия (интегральный сигнал (640–700 нм), возбуждаемый лазером 532 нм, измерялся в самодельном сканирующем конфокальном микроскопе с помощью лавинного фотодиода [28; 133]);
2. Рамановская спектроскопия (LabRAM HR800 Horiba и непрерывный диодный лазер с длиной волны 473 нм);
3. Просвечивающая электронная микроскопия (электронный микроскоп FEI Tecnai Osiris, оснащенный эмиссионной пушкой высокой яркости (X-FEG) и работающий при напряжении 200 кВ).

**Методика измерения модифицированного слоя на алмазе.** В работе применялся оригинальный метод измерения толщины лазерно - графитизированного слоя, основанный на термическом процессе окисления графита. Его применение позволяет постепенно удалять неалмазную фазу с поверхности образца [134; 135]. Рутинная процедура состояла в отжиге образцов в воздухе при температурах 600С после их лазерного облучения. При указанной температуре окисления воздействие на структуру алмаза в необлученной области и в глубине образца под модифицированным слоем мало, что позволяло вычислить толщину окисленного слоя путем сравнения профиля облученной поверхности до и после отжига.

## **1.2 Фемтосекундная интерференционная микроскопия как инструмент исследования быстротекущих светоиндуцированных процессов**

**Для исследования лазерно-индуцированных процессов в алмазе использовалась фемтосекундная интерференционная микроскопия.** Это достаточно известная методика, различные модификации которой широко используются для исследования локальной плазмы в газах и прозрачном твердом теле [136–141]. Данный метод позволяет с высоким временным разрешением (100 фс) следить за электромагнитным полем в зоне облучения и концентрацией наведенных там носителей, а также измерять изменение показателя преломления, возникающее вследствие нагрева алмаза.

В качестве источника излучения служила система из Ti:sapp генератора (Tsunami, Spectra Physics) и регенеративного усилителя (Spitfire, Spectra Physics),

излучающая на длине волны 800 нм (рис. 1.4). Интерференционная микроскопия применялась в комбинации с известным методом «зондирующего луча»: интенсивный основной луч фокусировался на образец, а слабый зондирующий луч проходил через линзу задержки и освещал зону воздействия. Изображение области, подвергнутой лазерному воздействию, проецировалось на плоскость ПЗС камеры с увеличением около  $\times 30$ , оцифровывалось и обрабатывалось. Наведенное изменение показателя преломления фиксировалось с помощью оригинальной интерференционной системы, отличающейся слабым откликом на механические вибрации. Интерферометр располагался между объективом и ПЗС камерой. При изменении задержки пробного пучка для фиксированных условий облучения получалась серия интерференционных снимков, позволяющая в любой точке каустики отследить динамику возмущения и релаксации среды во времени.

Основной принцип использования интерференционных методов для анализа лазерного возмущения в среде состоит в том, что это возмущение локально меняет диэлектрическую проницаемость среды. Это наведенное изменение, в свою очередь, меняет фазу и амплитуду электромагнитной волны в пробном пучке. Использование интерферометров позволяет измерить эти изменения, по которым можно восстановить наведенные изменения показателя преломления и коэффициента поглощения среды. Используемая в нижеописанных экспериментах интерференционная конфигурация значительно отличается от наиболее распространенной (см. напр. [142]), поэтому далее приводится ее детальное описание.

Образец (кристалл алмаза) полировался с четырех сторон, поскольку пробный луч проходил в перпендикулярном направлении относительно луча накачки. Это позволяло фиксировать «мгновенное» распределение изменения показателя преломления  $\Delta n$ , вызванное оптическим полем в области перетяжки луча накачки. Скорректированный на бесконечность объектив (Mitutoyo M Plan Apo NUV  $\times 20$ ,  $f = 10$  мм, NA = 0.40) и сферическая линза ( $f = 500$  мм), расположенные в телескопической конфигурации, использовались для формирования изображения возбужденной области на матрице ПЗС.

Существенной проблемой при восстановлении  $\Delta n$  оказывается достаточно малый размер зоны возбуждения. Для 800 нм зондирующего пучка типичный диаметр этой области составлял порядка  $\simeq 1$  мкм, что сопоставимо с длиной волны излучения. Чтобы улучшить пространственное разрешение, частота света в зондирующем луче удваивалась. Результирующее разрешение составляло

приблизительно  $\lambda_{probe}/2NA = 0.5$  мкм, что, по крайней мере, не превышает размер зоны возбуждения, измеренный в следующих условиях:  $D_{400} \approx 0.8$  мкм (на уровне  $1/e$ ).

Отметим также, что согласно нашим расчетам, распределение фазы в зондирующем пучке, в отличие от распределения интенсивности, хорошо воспроизводится в плоскости изображения, даже когда размер исследуемого объекта близок к длине волны. Другими словами, дифракция существенно влияет на яркость изображения небольшого полупрозрачного объекта, но достаточно слабо на профиль волнового фронта зондирующего пучка. Он остается близким к профилю исходного волнового фронта с «записанной» фазой объекта, даже если этот объект имеет субмикронный размер и изображение сильно размыто из-за дифракции.

После телескопа параллельный луч проходил через интерферометр Саньяка, где разбивался на два интерферирующих пучка. Каждый луч в интерферометре создавал изображение возбужденной зоны в кристалле, то есть локальное фазовое возмущение, вызванное  $\Delta n$  в облучаемой зоне. С помощью наклоненной плоскопараллельной пластинки лучи смещались относительно друг друга (не меняя

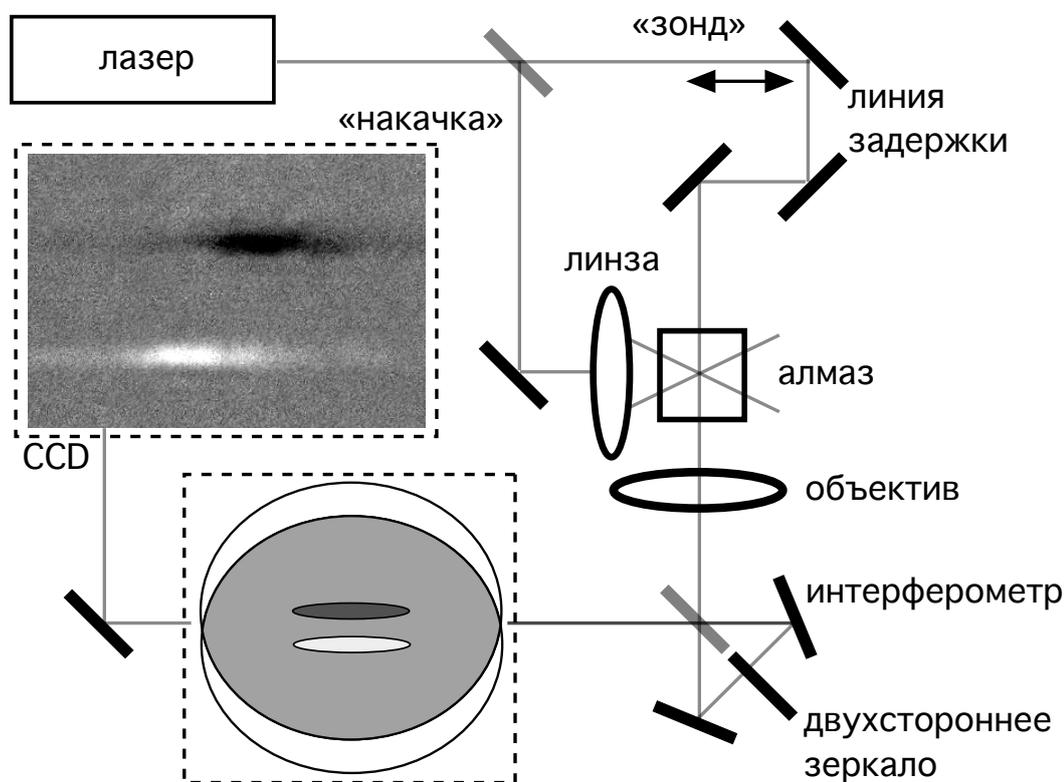


Рисунок 1.4 — Экспериментальная установка для исследования лазерно-индуцированных процессов в прозрачных материалах с помощью интерференционной микроскопии.

угол своего распространения). Это приводило к образованию двух изображений, «положительного» и «отрицательного», на экране ПЗС. В качестве примера на вставках к рис. 1.4 показаны оба изображения, демонстрирующие распространяющийся в алмазе световой пакет. На рисунке 1.5 показано одно из них, полученное при большей энергии импульса накачки и демонстрирующее появление плазменного «хвоста».

Важной задачей было извлечение информации из подобных снимков, т.е. расчет наведенного в среде показателя преломления. Обычно локальное возмущение волнового фронта луча приводит к некоторому искажению интерферометрической картины, например визуальному сдвигу полос. В нашем случае интерферометр был настроен так, чтобы угол между интерферирующими лучами был близок к нулю, создавая широкополосную интерференционную картину с шириной полосы, которая значительно превышала размер захваченного изображения. Задержка между лучами составляла  $\approx \lambda/4$ , так что яркость интерференционной картины была  $I \approx (I_{max} + I_{min})/2$ .  $I_{max}$  и  $I_{min}$  - максимальная и минимальная яркость интерференционной картины.

Локальное изменение показателя преломления прозрачного объекта приводило к локальному изменению яркости изображения этого объекта. Преимущество этого подхода заключается в его высокой чувствительности: намного легче измерить изменение яркости, чем сдвиг полосы. При накоплении сигнала отношение сигнал/шум растет и можно обнаружить очень слабое изменение показателя преломления. Есть и недостаток: в отличие от микроскопической версии с узкими интерференционными полосами, используемая конфигурация требует точного разделения интерферометрических и других (дифракционных и поглощающих) вкладов в яркость изображения.

Для этого в эксперименте последовательно записывались и интерференционные, и теневые фотографии. Переключение режимов осуществлялось с помощью двухстороннего зеркала внутри интерферометра (рис. 1.4). В присутствии зеркала получались теневые снимки, в отсутствие - интерференционные. Затем и верхнее («положительное»), и нижнее («отрицательное») изображения обрабатывались по отдельности для расчета фазового сдвига  $\Delta\varphi$  в зондирующем пучке:

$$\Delta\varphi_{t/b} = \pm a \sin \left( \frac{2B_i - B_s(I_{max} + I_{min})/S}{(I_{max} - I_{min})\sqrt{1 + 2B_s/S}} \right) \quad (1.1)$$

где  $B_i$  и  $B_s$  - локальные яркости интерферометрических и теневых изображений;  $I_{max}$ ,  $I_{min}$  и  $S$  - это калибровочные константы: максимальная, минимальная интерферометрическая яркость и яркость теневого фона соответственно. Указанные константы измерялись при настройке интерферометра. Выражение (1.1) сравнивает сдвиг полосы, возникающий внутри возбужденной области, и максимальный. Это позволяет учесть дифракционное перераспределение света и возможные потери из-за оптического поглощения. Оно также учитывает степень когерентности, которая не является идеальной даже если исходный свет обладает высокой степенью когерентности, например, из-за неправильной временной синхронизации интерферирующих фемтосекундных пучков.

Как уже говорилось, разность фаз между двумя волнами в интерферометре предварительно устанавливалась  $\pi/2$ , и теоретически в таком случае оба распределения  $\Delta\varphi_{t/b}$  («положительное» и «отрицательное») должны быть идентичными. На практике эта разница достигала примерно 10% и находилась в основном на периферии возбужденной области.

Еще одна особенность используемой конфигурации состоит в том, что толщина исследуемого фазового объекта относительно невелика (порядка микрона), а значит величина  $\Delta\varphi$  мала и, как оказалось, сравнима с уровнем спекл-шума, вызванного несовершенной структурой исходного лазерного луча и рассеяния света внутри объема образца. Чтобы устранить спекл-картину и извлечь информацию о фазовом объекте, использовалось «вычитание» изображений. В эксперименте всегда фиксировались две интерференционные картины: информативная с воздействием импульса накачки и фоновая - без него. Затем в режиме реального времени фоновый снимок вычитался из информативного снимка. Та же самая процедура выполнялась для теневых фотографий. Такой подход значительно по-

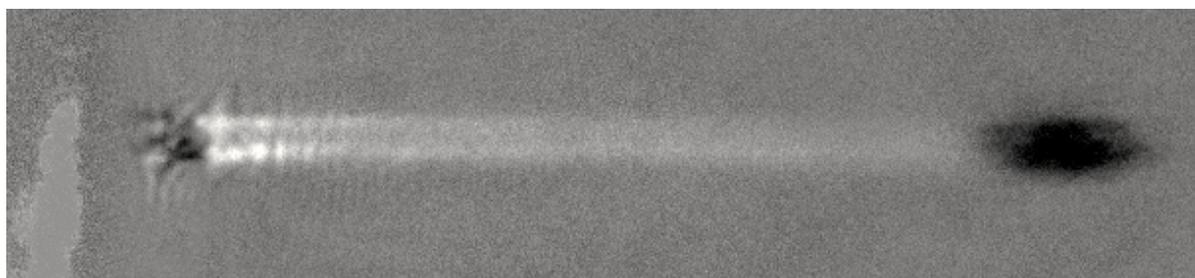


Рисунок 1.5 — Интерференционный снимок распространения фс импульса (слева-направо) в алмазе (266 нм, 120 фс, 90 нДж). Виден край образца (слева), собственно волновой пакет (черный) и созданный плазменный канал (белый).

Размер снимка по горизонтали 300 мкм.

вышал точность измерений, которая в таком случае ограничена только вибрацией зеркал интерферометра. Использование интерферометра Саньяка, компенсирующее это дрожание, и накопление данных с последующим усреднением повысили чувствительность обнаружения фазового сдвига до  $\Delta\varphi \approx 10^{-3}$ . Итоговое значение изменения фазы пучка в возмущенной области получалось путем усреднения значений для «положительного» и «отрицательного» изображений  $\Delta\varphi = (\Delta\varphi_t + \Delta\varphi_b)/2$ .

### 1.3 Низкокогерентная интерферометрия и фотолюминисцентная микроскопия как методы *on line* контроля лазерного воздействия на поверхность

**Безконтактный *in situ* контроль формы и рельефа поверхности в реальном времени** является одной из наиболее важных задач при лазерной обработке. Один из подходов для решения этой задачи - использование низкокогерентной интерферометрии, которая позволяет измерять толщину образца параллельно с лазерным воздействием.

В экспериментах по контролируемой обработке алмаза (раздел 3.4) измерения осуществлялись с помощью волоконно-оптического низкокогерентного интерферометра, разработанного в Институте физики микроструктур РАН, Нижний Новгород. Принципиальная схема интерферометра приведена на рисунке 1.6. Схема представляет собой два последовательно оптически связанных интерферометра, один из которых имеет возможность контролируемой перестройки разности длин плеч, а в роли второго выступал измеряемый объект (квазиплоскопараллельная пластинка алмаза).

На образец подавалось пропущенное через перестраиваемый интерферометр широкополосное излучение от источника LCS, длина когерентности которого составляла несколько длин волн. Образец освещался с гладкой необрабатываемой стороны, что позволило исключить влияние лазерно-индуцированного непрозрачного графитоподобного слоя на величину наблюдаемых интерференционных сигналов (рис. 1.6). Зондирующий пучок был сфокусирован на обрабатываемой поверхности в пятно размером  $20 \div 30$  мкм, т.е. меньше или порядка характерного поперечного масштаба шероховатостей (размера отдельных

алмазных кристаллитов). Интенсивность излучения, отраженного от поверхностей алмазной пластины, регистрировалась одноэлементным фотоприемником PD. Зондирующий пучок низкокогерентного интерферометра совмещался на обрабатываемой поверхности с пучком обрабатывающего лазера, что позволяло непосредственно отслеживать локальное изменение толщины образца в ходе многоимпульсного лазерного воздействия (рис. 1.6).

В основе работы используемой системы мониторинга лежит известный метод тандемной низкокогерентной интерферометрии (см. например обзор [143]). Измерения толщины прозрачной пластины в этом методе основаны на частичной когерентности света. Для двух пучков интерференция возникает, только если оптическая разность хода между этими пучками не превышает определенную величину - длину когерентности источника излучения. В противном случае происходит простое сложение интенсивностей.

Процесс измерения толщины пластины происходит следующим образом. Свет от источника LCS делился в перестраиваемом интерферометре на пару пучков с оптической разностью хода  $2x$ . При отражении от образца каждый из этих пучков снова делится на два, и таким образом, на фотоприемник PD приходило 4 пучка (рис. 1.6).

Соответствующие цуги (волновые пакеты) показаны на рисунке 1.6. Их полные оптические пути:

$$l_1 = L \quad (1.2)$$

$$l_2 = L + 2x \quad (1.3)$$

$$l_3 = L + 2nd \quad (1.4)$$

$$l_4 = L + 2x + 2nd \quad (1.5)$$

$$(1.6)$$

где  $d$  – геометрическая толщина образца,  $n$  – его показатель преломления,  $L$  – общий оптический путь от перестраиваемого интерферометра до передней поверхности образца и от образца до фотоприемника. В данной схеме интерференция будет наблюдаться только между теми из четырех пучков, цуги которых перекрываются хотя бы частично. Поскольку оптическая толщина образца превышает длину когерентности источника, то интерференционная картина на фотоприемнике PD может быть создана либо перекрытием цугов 1 и 2 при разности плеч интерферометра («нулевой» интерференционный сигнал на рис. 1.7), либо перекрытием цугов 2 и 3 при разности плеч интерферометра (боковые

сигналы на рис. 1.7). Таким образом, измерение оптической толщины образца  $nd$  сводится к сканированию разности плеч перестраиваемого интерферометра и измерению расстояния между центральными интерференционными максимумами «нулевого» и одного из боковых сигналов рис. 1.7.

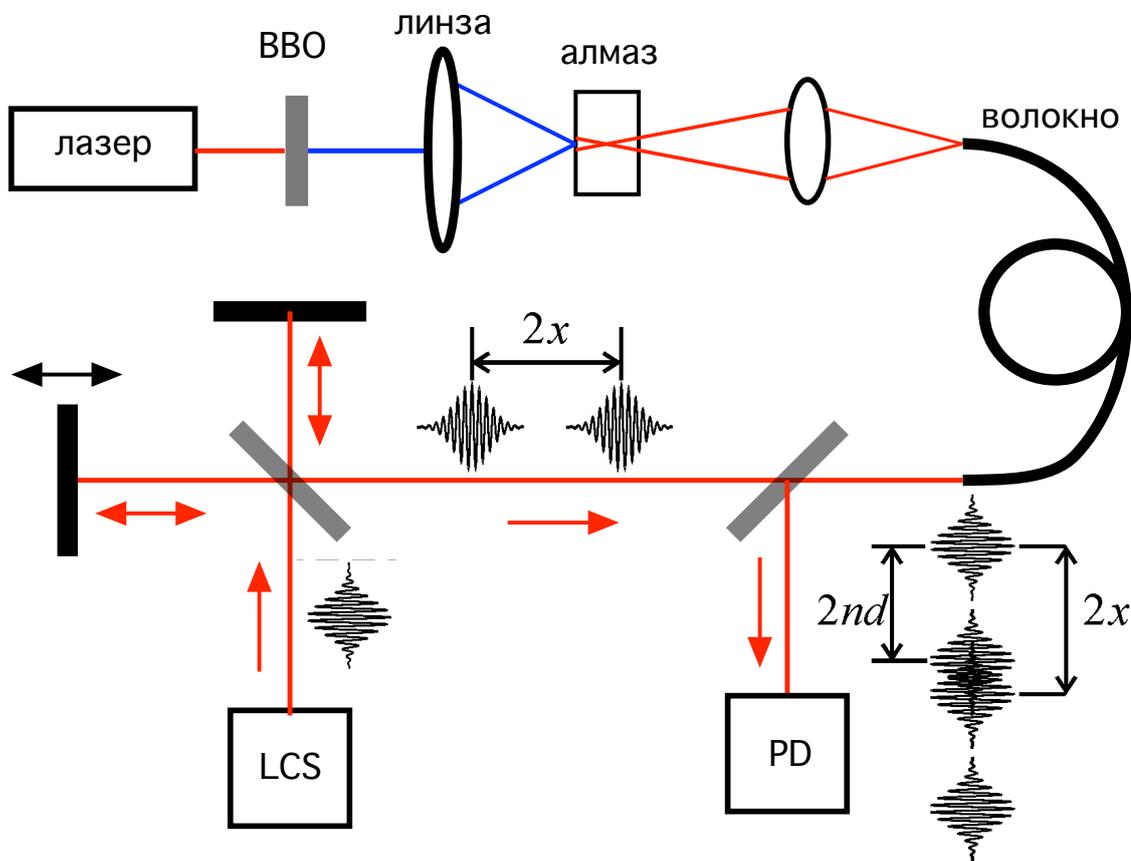
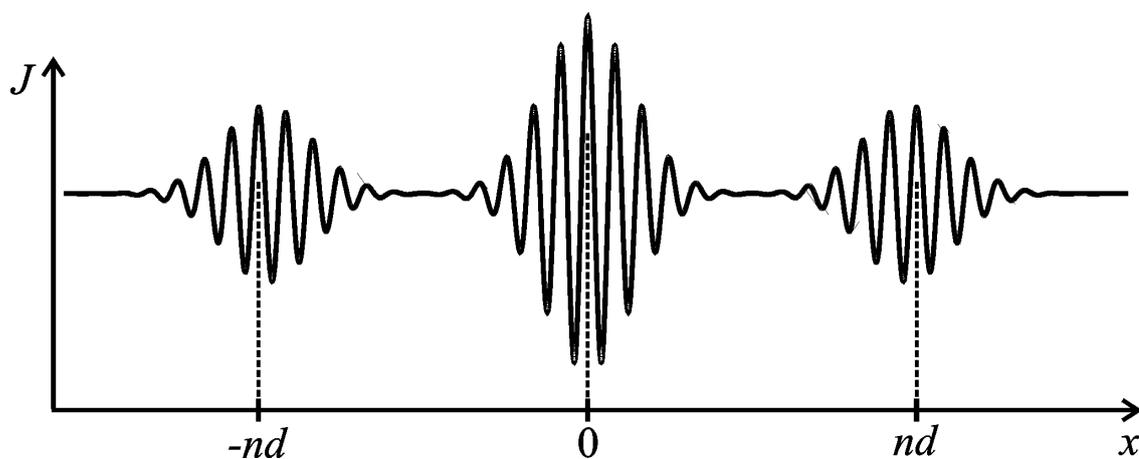


Рисунок 1.6 — Установка для контроля рельефа поверхности в процессе лазерной обработки алмазных пластин.



$x$  — разность длин плеч перестраиваемого интерферометра,  $J$  — фототок фотоприемника PD.

Рисунок 1.7 — Интерференционный сигнал в низкокогерентном интерферометре.

Существенно, что положение интерференционных максимумов сигнала рис. 1.7 не зависит от общего пути  $L$ . Это делает интерферометр нечувствительным к широкому классу внешних возмущений и нестабильностей, таких как температурные флуктуации длины волокна и перемещение образца вдоль зондирующего пучка [144]. Более подробное описание методики можно найти в работах [145; 146].

В качестве источника низкокогерентного света применялся суперлюминесцентный диод, излучающий на длине волны 1556 нм с шириной полосы около 60 нм и длиной когерентности около 20 мкм. Одно из зеркал интерферометра было закреплено на мембране акустического динамика, с помощью которого производилось сканирование разности хода в перестраиваемом интерферометре. Излучение подавалось на образец через отрезок одномодового оптического волокна длиной 5 м. Процесс измерения толщины был полностью автоматизирован, обработка интерференционных сигналов и выдача результатов измерений производилась в реальном времени с помощью персонального компьютера.

**Кроме контроля рельефа при лазерной обработке алмаза необходим контроль состояния его поверхности.** Эта задача становится особенно актуальной при слабых воздействиях, когда отсутствуют видимые следы абляции или графитизации алмаза. Такой контроль осуществлялся с помощью измерения фотолюминесценции поверхности в зоне лазерного воздействия как в реальном времени в процессе этого воздействия, так и после его завершения.

Экспериментальная установка (рис. 1.8), собранная для *in situ* исследований наномодификации поверхности алмаза, представляла собой самодельный сканирующий фотолюминесцентный микроскоп. Его основной частью являлся высокоапертурный ( $NA=0.65$ ) объектив с большим рабочим расстоянием (12 мм). Объектив использовался одновременно для фокусировки импульсного излучения для воздействия на поверхность и непрерывного излучения для возбуждения фотолюминесценции (длина волны 532 нм). Через тот же объектив осуществлялся сбор люминесцентного видимого и ИК излучения, а также сервисное микроскопическое наблюдение за процессом облучения.

В качестве детектора сигнала фотолюминесценции использовался счетчик фотонов. Возможны как измерения интегрального потока, так и выделение определенной спектральной составляющей с помощью однорешеточного монохроматора. Возможны были прямые измерения времени высвечивания в режи-

ме подсчета фотонов синхронизированного с импульсным возбуждением. Для перемещение образца использовалась 3-координатная пьезоплатформа, которая позволяла картографировать зону лазерного воздействия, а также рисовать наноструктуры на алмазе с помощью фемтосекундного излучения.

Контроль за процессами облучения, перемещением образца, сигналом фотолюминисценции, сбор информации о параметрах фемтосекундного излучения и т.д. осуществлялся с помощью единого программного интерфейса, разработанного авторами для гибкого и полного управления экспериментом. В этот интерфейс через библиотеки производителей на данный момент интегрировано взаимодействие более чем с 10 различными компонентами, что через механизм написания макросов позволяет обеспечить синхронную работу оборудования для любого запланированного эксперимента.

Существенная часть фотолюминесцентных измерений была выполнена в группе И.И. Власова (Институт общей физики РАН) также на самодельном сканирующем фотолюминесцентном микроскопе.

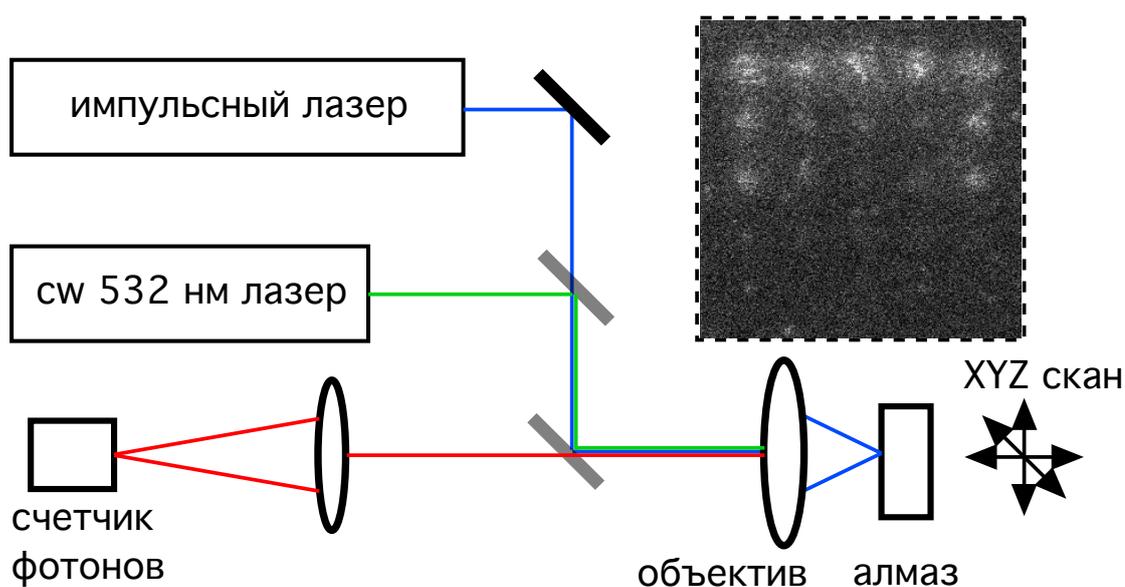


Рисунок 1.8 — Установка для контроля состояния поверхности при воздействии на нее импульсным лазерным излучением.

## **Глава 2. Возбуждение и релаксация электронной и ионной подсистем алмаза при воздействии на него интенсивных лазерных импульсов**

В этой главе описаны эксперименты, которые позволили проанализировать особенности нелинейной поляризуемости алмаза при его облучении фемтосекундными импульсами. Основное внимание уделено временной динамике процессов возбуждения электронной подсистемы и нагрева решетки алмаза, их интенсивности и зависимости от параметров излучения.

### **2.1 Динамика возбуждения и релаксации электронной подсистемы алмаза при его облучении фемтосекундным излучением**

Многочисленные исследования процессов, сопровождающих распространение интенсивного импульсного излучения в среде, обусловлены как фундаментальным интересом к этой теме, так и важными практическими задачами, связанными с ней. Одной из них является использование сильных световых полей для локального изменения структуры вещества в облучаемом объеме прозрачного материала. За последнее время обнаружены и детально исследованы самые разнообразные виды подобной трансформации. Это и давно известный эффект свето-индуцированного локального разрушения образца, которое вносит значительные изменения в структурные и механические свойства материала, окружающего место повреждения [147; 148]. И кластерная перестройка структуры вещества, характерная для стекол и позволяющая управлять плотностью среды, не меняя радикально ее оптофизические свойства [126]. И стимулирование фотохимических реакций на поверхности твердого тела, возможность чего удалось продемонстрировать и для алмаза (Глава 4). Для материалов, которые имеют несколько метастабильных форм, подобно алмазу, сильные поля позволяют осуществлять переход из одной фазы в другую (Глава 5). И наконец, формирование точечных дефектов (в том числе активных) в решетке [22; 149] (Глава 6).

Хорошо известно, что во всех этих модификационных процессах для того, чтобы вызвать значительные смещения атомов, необходима достаточно эффективная передача энергии ЭМ поля в среду, реализующаяся как правило через

электрон-фотонное взаимодействие. Детальное понимание механизмов диссипации этой энергии в каждом конкретном случае позволяет лучше понять фундаментальные механизмы светоиндуцированной трансформации структуры стекла или кристалла.

На сегодняшний день с помощью оптических зондовых методов динамика лазерно-индуцированной генерации и последующей рекомбинации свободных носителей в объеме многих прозрачных материалов изучена достаточно подробно [43; 150]. Спектральные измерения поглощения и люминисценции дали обширную информацию о радиационных дефектах и механизмах их формирования в ряде стекол [142; 149]. Аналогичные исследования проведены и для алмаза. В двух следующих разделах обсуждается динамика возбуждения и релаксации электронной и ионной подсистем алмаза при воздействии на него ультракороткими лазерными импульсами.

**Визуализации изменения состояния среды в результате воздействия фемтосекундного излучения** осуществлялась с помощью методики «пробного луча». Количественная информация о состоянии алмаза в процессе и после лазерного воздействия получалась с помощью фемтосекундной интерферометрии (см. раздел 1.2). Как отмечалось при описании интерференционной установки, чувствительность измерения фазы ЭМ волны  $\delta\varphi$  в пробном пучке была порядка  $10^{-2}$ . Это позволяло наблюдать в алмазе нелинейную поляризуемость среды - эффект Керра в условиях когда нелинейное поглощение относительно мало и свето-индуцируемая плазма не детектируется (см. раздел 1.2, рис. 1.4).

Исходя из классических представлений, эффект Керра в алмазе обусловлен деформацией электронных орбиталей, в результате чего с увеличением интенсивности поля линейно растет поляризуемость среды:  $n = n_0 + n_2 I$ . Для алмаза коэффициент Керра  $n_2 \approx 2 * 10^{-15} \text{ см}^2/\text{Вт}$  ( $\lambda = 407 \text{ нм}$ ), что позволяет наблюдать на используемой установке керровский отклик при интенсивности лазерного импульса  $> 10^{11} \text{ Вт}/\text{см}^2$ . Поскольку эффект быстрый (время отклика  $\sim 1 \text{ фс}$ ), гиперполяризуемость кристалла имеет место только в присутствии поля, что дает возможность следить за локальной интенсивностью излучения.

На фотографиях (рис. 1.4)) хорошо видно облако, которое распространяется по кристаллу со скоростью света и имеет яркость, пропорциональную интенсивности излучения в данной точке образца. По-существу, это облако является

изображением светового импульса, который при такой относительно малой интенсивности не искажен самовоздействием. Анализ этого изображения позволяет, в частности, вычислять пространственные и временные параметры импульса. Исходя из этих измерений длительность импульса составила  $\tau_{FWHM} = 120$  фс, гауссов радиус пучка в каустике -  $R_g = 4$  мкм (по уровню  $1/e$ ). Подчеркнем, что индуцированное  $\Delta n$  может быть измерено в любой точке каустики, где интенсивность достаточно высока, давая информацию о локальной интенсивности поля при распространении импульса. Это относится и к импульсам с большей энергией, которые испытывают значимое самовоздействие, т.е. распространяются в условиях нелинейного поглощения, рассеяния и самофокусировки.

При увеличении энергии импульса, носителей заряда, появляющихся в зоне проводимости, становится больше, и в какой-то момент, индуцированная плазма начинает заметно возмущать фронт пробного пучка. Типичная картина распространения фемтосекундного лазерного пакета (800 нм) через алмаз, полученная в этих условиях, приведена на рисунке 2.1. На фотографиях оставлено только одно из изображений облучаемой зоны для удобства восприятия. Увеличение локальной яркости на картинке (длинная светлая полоса) соответствует уменьшению показателя преломления. И наоборот, уменьшение яркости (темное пятно) означает увеличение  $n$ .

На представленной серии фотографий видно, что поляризуемость среды в лазерной каустике меняется с течением времени. Сначала  $n$  увеличивается, что является, как уже отмечалось проявлением эффекта Керра. Дальнейшее воздействие поля приводит к ионизации ковалентных связей алмаза и, соответственно, к появлению электрон-дырочных пар. Энергия импульса составляла 0.36 мкДж, чего при используемой фокусировке было достаточно для формирования существенного числа возбужденных носителей.

Появление свободных носителей приводит к пропорциональному уменьшению  $n$ , которое хорошо описывается в рамках классических представлений в теории Друде:  $\Delta n = -(2\pi e^2)/(n_0\omega^2 m) \cdot N_e$ , где  $n_0$  – показатель преломления,  $\omega$  – частота лазерного излучения,  $m = 0.5m_e$  – эффективная оптическая масса носителей,  $N_e$  – их концентрация,  $e$  и  $m_e$  – заряд и масса электрона. Как и в случае с измерением интенсивности поля по наведенной гиперполяризуемости, плотность  $e-h$  плазмы может быть измерена в любой точке каустики.

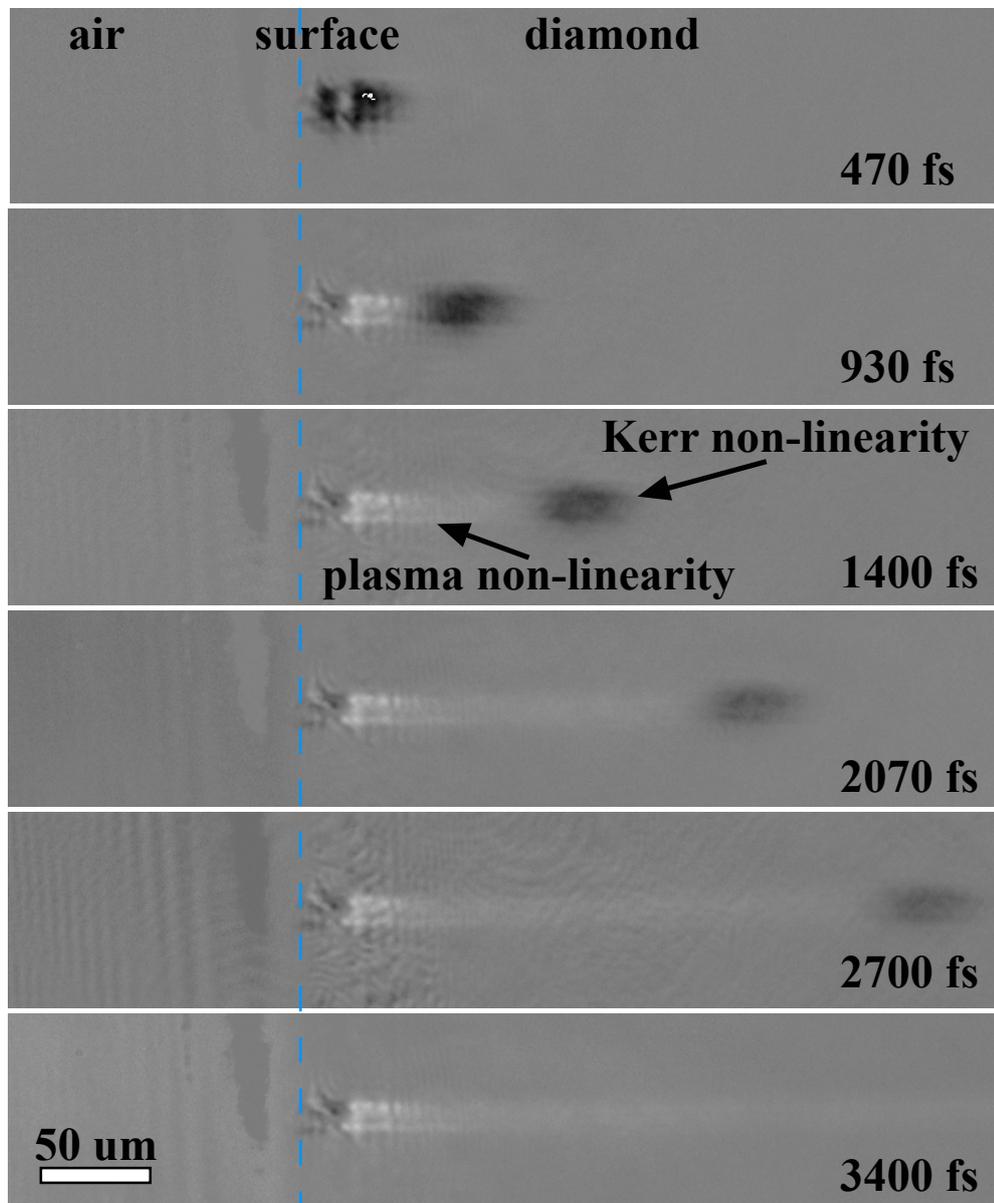


Рисунок 2.1 — Интерференционные снимки, полученные при распространении фемтосекундного импульса в кристалле алмаза. Импульс (266 нм, 0.36 мкДж) распространяется слева направо. Задержка указана на фотографиях. Синей прерывистой линией обозначена поверхность образца. Контрастность увеличена для улучшения визуализации.

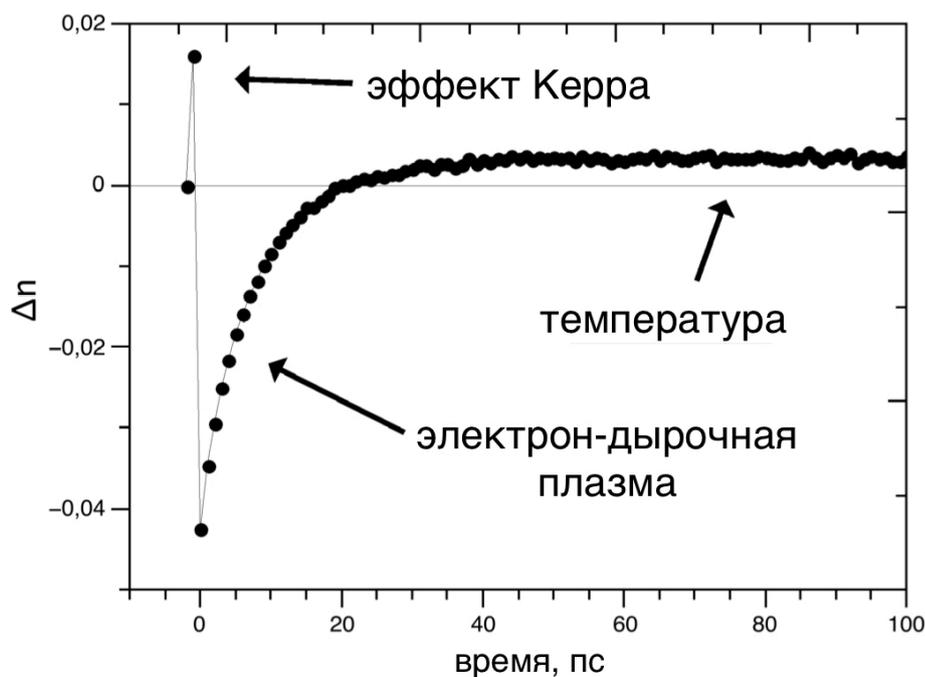


Рисунок 2.2 — Временная динамика поляризуемости в центре облученной области.

**Временная динамика  $\Delta n$  в результате воздействия фс излучения** представлена на рисунке 2.2. Время жизни электрон-дырочной плазмы составило порядка 10 пс, что несколько меньше значения, полученного в [43]. Однако, в отличие от [43] после полной рекомбинации носителей - примерно через 20 пс в наших экспериментах наблюдалось появление области с положительным  $\Delta n$ , что было интерпретировано как нагрев алмаза и подробно обсуждается в разделе 2.2.

## 2.2 Динамика нагрева алмаза фемтосекундными импульсами и его остывания

**Картина распространения фемтосекундного лазерного импульса через алмаз на наносекундном временном масштабе** показана на рисунке 2.3. Для удобства восприятия на фотографиях, как и в предыдущем случае, оставлено только одно из изображений облучаемой зоны. Как и на предыдущей интерференционной картине, увеличение яркости соответствует уменьшению поляризуемости. На представленной серии видно, что после полной рекомбинации носителей, которая наступает примерно через 20 пс, в каустике возникает область с положительным  $\Delta n$  (рис. 2.3 - нижнее изображение). Далее наведенный показатель преломления

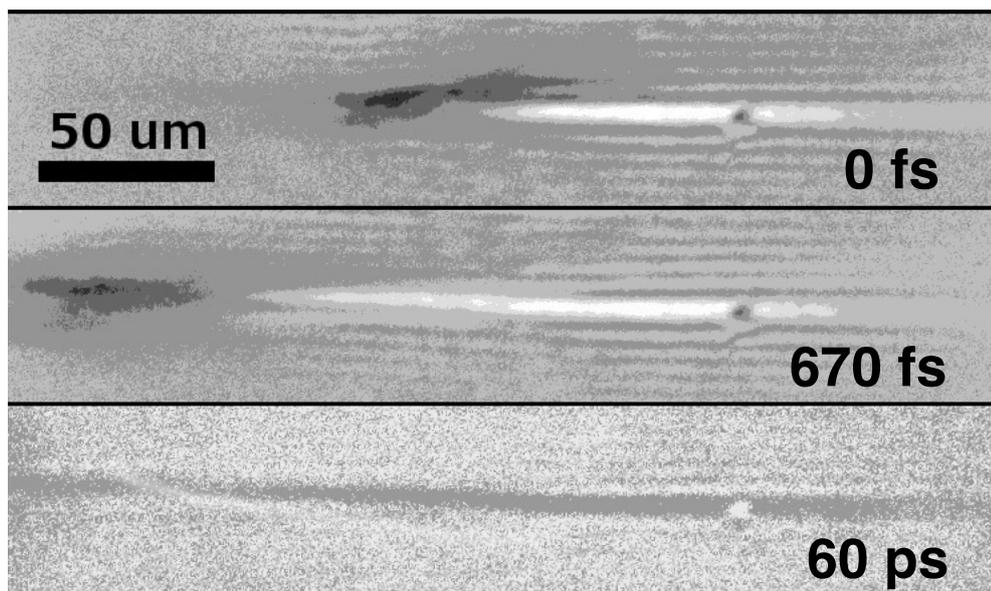


Рисунок 2.3 — Интерференционные снимки, полученные при распространении фемтосекундного ИК импульса в кристалле алмаза. Импульс (800 нм, 0.5 мкДж) распространяется справа налево. Задержка указана на фотографиях. Горизонтальный размер изображений - 280 мкм. Контрастность увеличена для улучшения визуализации.

уменьшался со временем и приблизительно через 40 нс достигал порога чувствительности измерительной системы. При этом размер области с увеличенным  $\Delta n$  постепенно увеличивался. Однако, несмотря на это расплывание контура возмущенной зоны, интеграл  $\Delta n$  по пространству не уменьшался с течением времени:  $\int \Delta n dV = const$ . Т.е. возбуждение не является рекомбинационным и не имеет электронной природы.

**Нагрев решетки, обусловленный диссипацией энергии свободных носителей при их рекомбинации,** по-видимому, является причиной наблюдаемой долгоживущей поляризуемости среды. Чтобы проверить эту гипотезу, во времени был смоделирован процесс распространения тепла из области, в начальный момент времени занятой фотоиндуцированной плазмой. Поскольку, при наших условиях фокусировки длина плазменного облака существенно больше, чем его диаметр, во внимание принимались только тепловые потоки в поперечных направлениях. Таким образом, первоначальное распределение температуры по радиусу  $R$  описывается гауссовой функцией:

$$T(R,0) = T_0 \cdot \exp\left(-\frac{R^2}{R_{h0}^2}\right) + T_{room} \quad (2.1)$$

где  $T_0$  - начальная температура на оси пучка,  $R_{h0}$  - начальный радиус нагретой области, который совпадает с радиусом плазменного облака,  $T_{room}$  - температура окружающей среды. Со временем это распределение меняется, подчиняясь уравнению теплопроводности:

$$\frac{\partial T(R,t)}{\partial t} = \chi \left( \frac{\partial^2 T(R,t)}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T(R,t)}{\partial R} \right) \quad (2.2)$$

где  $\chi = 10 \text{ см}^2/\text{с}$  - коэффициент температуропроводности алмаза [151]. В используемом двумерном приближении существует аналитическое решение уравнения (2.2), которое показывает что  $T(R)$  сохраняет со временем гауссову форму:

$$T(R,t) = T_0 \cdot \frac{R_{h0}^2}{R_h^2(t)} \cdot \exp\left(-\frac{R^2}{R_h^2(t)}\right) \quad (2.3)$$

радиус которой  $R_h(t)$  увеличивается со временем:

$$R_h(t) = \sqrt{4\chi t + R_{h0}^2} \quad (2.4)$$

На рисунке 2.4 собраны экспериментальные данные по изменению во времени радиуса нагретой области и температуры материала на оптической оси возбуждающего пучка. Температура рассчитывалась по измерениям  $\Delta n$ , исходя из формулы  $\Delta T = \Delta n \cdot (dn/dT)^{-1}$ , где для алмаза  $dn/dT = 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [151]. Соответствующие результаты моделирования – зависимости (2.3) и (2.4) – также приведены на рисунке 2.4. Видно, что между расчетом и экспериментом наблюдается очень хорошее соответствие, доказывающее термическую природу долгоживущего положительного возмущения  $n$  в алмазе.

Таким образом, фемтосекундная интерферометрия позволяет измерять фотоиндуцированный нагрев прозрачных сред (в частности, алмаза) в объеме образца. Точность измерений порядка  $10 \text{ K}$ , что представляется достаточно хорошим результатом, поскольку характерные температуры, при которых инициируются процессы модификации структуры стекол и кристаллов, достигают сотен и более градусов. Наилучшее соответствие между экспериментальными данными и расчетом (рис. 2.4) получено при  $T_0 = 400 \text{ K}$ , т.е. нелинейное поглощение фс излучения в алмазе в описанном эксперименте привело к нагреву решетки до  $\approx 700 \text{ K}$ .

**Оценка лазерно-индуцированной температуры исходя из плотности наведенной в алмазе плазмы.** Интересно оценить лазерно-индуцированную

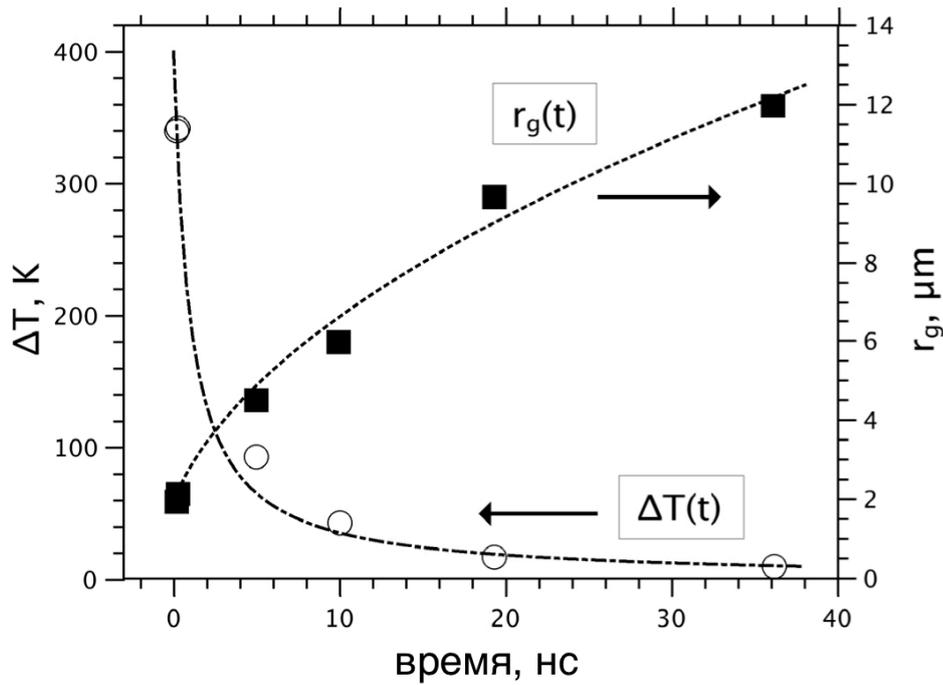


Рисунок 2.4 — Экспериментальные данные (точки) и соответствующие результаты расчетов (пунктирные линии) динамики радиуса нагретой зоны (квадраты) и температуры материала на оптической оси возбуждающего пучка (круги).

температуру в среде по энергии, запасенной в плазме, и сравнить ее с экспериментальными данными. В простейшей модели каждый электрон, оказавшийся в зоне проводимости, приобретает энергию  $E_0$  порядка ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Будем считать, что для 800 нм излучения поглощение четырехфотонное, а обратное тормозное поглощение пренебрежимо мало, тогда  $E_0 = 4\hbar\omega = 6.2\text{eV}$ . Максимальную концентрацию свободных носителей можно оценить из данных по динамике  $\Delta n$  (рис. 2.2):  $\Delta n_{min} \approx -0.04$ .

Из модели Друде:  $\Delta n = -(2\pi e^2 N)/(n_0 \omega^2 m^*)$ , где  $e$  — заряд электрона,  $m^* = (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$  — приведенная масса носителей,  $m_e = 1.4m$  и  $m_h = 1.1m$  — эффективные массы электрона и дырки соответственно,  $m$  — масса электрона в вакууме,  $n_0 = 2.4$  — невозмущенный показатель преломления алмаза,  $\omega$  — частота излучения. Тогда в данных условиях при плотности энергии облучения  $F \approx 0.7\text{J}/\text{cm}^2$  расчетная концентрация электронов достигает  $N_{max} \approx 2.2 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$ . Выделяющееся при их рекомбинации тепло повысит температуру в среде до  $\Delta T = E_0 N_{max}/C \approx 120\text{K}$ , где  $C = 1.75\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$  — теплоемкость алмаза. Полученное значение почти в три раза меньше, чем экспериментальное. Поскольку оценка достаточно грубая, то с известной долей осторожности можно заключить, что в

процессе облучения за счет тормозного поглощения плазма разогревается достаточно сильно, так, что каждый электрон приобретает дополнительную энергию по крайней мере порядка  $E_g$ .

С точки зрения исследования процессов диссипации энергии излучения в других материалах с помощью фемтосекундной интерферометрии нужно отметить, что прямое наблюдение диффузии тепла в наших экспериментах оказалось возможно только благодаря рекордной жесткости решетки алмаза. Это, во-первых, обеспечивает очень высокую фононную теплопроводность и, соответственно, заметное растекание тепла на наносекундном временном масштабе. Для большинства диэлектриков  $\chi$  по крайней мере на два порядка ниже, что соответственно удлиняет временную шкалу и существенно усложняет эксперимент. Второе следствие - крайне низкая по сравнению со многими другими кристаллическими и аморфными средами (a:SiO<sub>2</sub>, KBr, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) вероятность самолокализации светоиндуцированных экситонных возбуждений в решетке [43; 152]. Формирование подобных локализованных состояний, также, как и увеличение температуры среды приводит к временному положительному приращению  $n$ . При этом вклады в изменение показателя преломления, которые возникают благодаря возмущениям электронной и фононной подсистем, сопоставимы. Проведенные эксперименты, тем не менее, продемонстрировали, что разделить их между собой и получить новую информацию о природе диссипации излучения в исследуемой среде возможно, поскольку скорость пространственной диффузии наблюдаемого локального возмущения существенно отличается для рассматриваемых механизмов.

### **2.3 Распространение и поглощение импульсного излучения в приповерхностном слое алмаза**

Как уже отмечалось, лазерная модификация структуры прозрачных твердых тел является удобным и гибким инструментом для локального изменения их оптических и физических свойств [153; 154]. Для их успешного применения подобные технологии должны прежде всего обеспечивать высокую степень контроля воздействия, и в этом смысле фотомодификация является очень перспективным подходом. Ее суть состоит в том, что возбужденные носители, релаксируя, пе-

редают запасенную световую энергию решетке, нагревая ее или консервируя в точечных дефектах (см. Главу 6). В принципе, каждое из этих явлений, следуя своим собственным внутренним механизмам, провоцирует накапливающуюся от импульса к импульсу перманентную перестройку структуры решетки в зоне облучения. Тем не менее ясно, что управлять фотомодификацией на этом этапе достаточно сложно. Гораздо проще контролировать количество создаваемых светом электрон-дырочных ( $e-h$ ) пар.

В случае слабой нелинейности поглощения (одно- или даже двухфотонного поглощения) эта задача является относительно простой и степень модификации зависит, как правило, только от дозы облучения [155]. Существенным недостатком такого подхода является принципиальные ограничения на возможность локальной диссипации энергии света в глубине образца, тогда как наибольший интерес сегодня привлекает 3-х мерная модификация прозрачных матриц. Альтернативой является использование высоких интенсивностей излучения при относительно малом кванте. В этом случае, при достаточной степени нелинейности поглощения, можно генерировать свободные носители в окрестности фокальной области, практически не возбуждая электронную подсистему кристалла вне ее. По этой причине, с момента экспериментальной демонстрации денсификации плавленого кварца с помощью фемтосекундного излучения [126], этот подход интенсивно развивается не только для силикатных стекол, но и для целого ряда широкозонных диэлектриков, включая алмаз [156].

Тем не менее нужно подчеркнуть, что в условиях высокой нелинейности взаимодействие света с веществом также естественно обнаруживает свои собственные особенности, которые не всегда способствуют контролируемости лазерной модификации. Критическими являются два аспекта.

Во-первых, нелинейность воздействия не должна принимать взрывной характер, когда в твердом теле существенным становится обратное тормозное поглощение и переходы, вызванные электронным ударом. В этих условиях может развиваться лавина, приводящая как правило к макрповреждению образца. Таким образом, вопрос о механизме поглощения света актуален для каждого конкретного материала (включая алмаз), подвергающегося фемтосекундной фотомодификации.

Вторая проблема также связана с высокой концентрацией свободных носителей. Чтобы ее обеспечить, для разных материалов нужны интенсивности  $\sim 10^{12} - 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>. В этих условиях для подавляющего большинства ди-

электриков становится существенным эффект Керра. В результате, конкуренция самофокусировки лазерного пучка и его дефокусировки на плазменном облаке может приводить к сильному искажению фронта пучка, перераспределению в нем энергии, а как следствие, к непредсказуемому изменению плотности индуцируемых в пространстве носителей. Нелинейная трансформация пучка не слишком критична для методик воздействия, рассматриваемых в данной работе - последние преимущественно сосредоточены на поверхностных лазерно-индуцированных процессах. Тем не менее, данный раздел посвящен исследованию механизмов нелинейного поглощения алмаза при интенсивности импульса, достаточной для его графитизации, поскольку экспериментальные данные по ним ограничены УФ частью спектра [157]. А данные по нелинейной трансформации пучка в этих условиях практически отсутствуют.

**Методика измерений.** Как указано выше, при облучении интенсивными импульсами прозрачной среды превалирующими являются два механизма светоиндуцированного возмущения электронной подсистемы среды: оптический эффект Керра, являющийся проявлением ангармонизма связанных носителей, и фотоиндуцированные переходы этих носителей, приводящие к формированию свободной электрон-дырочной плазмы. Цель описываемых экспериментов состояла: (i) в измерении локальной интенсивности поля в кристалле, (ii) в измерении локальной концентрации плазмы и (iii) установлении корреляции между ними.

Плазменная составляющая  $\Delta n$  измерялась через  $\sim 500$  фс после прохождения импульса через точку наблюдения. Необходимо отметить, что корректное измерение керровской составляющей не столь просто. Поскольку и керровская гиперполяризуемость и формирование свободных носителей протекают одновременно, то в общем случае наведенное изменение  $n$  формирует сложную картину на интерференционном изображении. При этом разделение быстро меняющихся  $+\Delta n$  и  $-\Delta n$  вкладов невозможно. Однако в описываемых экспериментах, даже при максимальной плотности энергии ( $\sim 10$  Дж/см<sup>2</sup>), вклад плазмы в поляризуемость был относительно небольшой и возмущал в основном хвостовую часть импульса. Это позволило получать керровскую положительную часть  $\Delta n$  в момент когда максимум импульса проходил через точку наблюдения с разумной погрешностью, которая по нашим оценкам не превышала 20%.

**Зависимости концентрации свободных электронов ( $N_e$ ) и плотности энергии в световом пакете внутри образца ( $E_b$ )** от плотности лазерной энергии на поверхности образца ( $E_s$ ) показаны на рисунках 2.5, 2.6 и 2.7. Значение  $E_s$  рассчитывалось по измерениям энергии лазерного импульса. Значения  $N_e$  и  $E_b$  рассчитывались по вышеуказанным формулам из  $\Delta n$ . Для всех гармоник измерения проводились в двух точках на оптической оси.

Первая точка была фиксированной и располагалась максимально близко к поверхности ( $\sim 50$  мкм), что позволяло минимизировать путь, который свет проходил в кристалле и, таким образом, уменьшить нелинейные искажения в пучке. Эти данные обозначены на рисунках отметкой «под поверхностью». Положение второй точки не было фиксированным и соответствовало положению максимума  $N_e$ , т.е. измерения осуществлялись в центре плазменного облака. При этом, в зависимости от условий облучения, вторая точка могла как совпадать с первой, так и удаляться от поверхности на расстояние до 500 мкм. Измерения в этой точке (обозначаемой отметкой «максимум») характеризуют наведенные искажения фронта пучка. На всех графиках указано значение  $E_c$  – плотность энергии, соответствующая критической мощности в наших условиях фокусировки.

**Кривые  $N_e(E_s)$  и  $E_b(E_s)$  для основной гармоники (800 нм)** приведены на рисунке 2.5. Видно, что плотность энергии в пучке внутри образца вблизи поверхности пропорциональна плотности энергии в падающем пучке, т.е. потери энергии из-за нелинейного поглощения малы. Следовательно, если расстояние, проходимое импульсом в алмазе, не превышает несколько десятков микрон, возможные нелинейные искажения волнового фронта не успевают привести к перераспределению интенсивности в пучке. При этом зависимость концентрации носителей заряда от  $E_s$  близка к степенной с показателем 4. Наблюдаемый характер зависимости  $N_e(E_s)$  показывает, что в широком диапазоне интенсивностей (включая порог абляции  $\approx 3$  Дж/см<sup>2</sup>) генерация носителей происходит вследствие и исключительно благодаря четырехфотонному поглощению.

Отметим однако, что плотность плазмы вблизи поверхности не является максимальной для фиксированной интенсивности облучения. Мощность излучения существенно превышала критическую (см. рис. 2.5), и, распространяясь вглубь материала, лазерный импульс подвергался сильной самофокусировке. На расстоянии  $\sim 500$  мкм от поверхности при исходной плотности энергии  $\sim 1$  Дж/см<sup>2</sup> гауссов диаметр пучка уменьшался с 6 мкм до 4 мкм. При этом в глубине

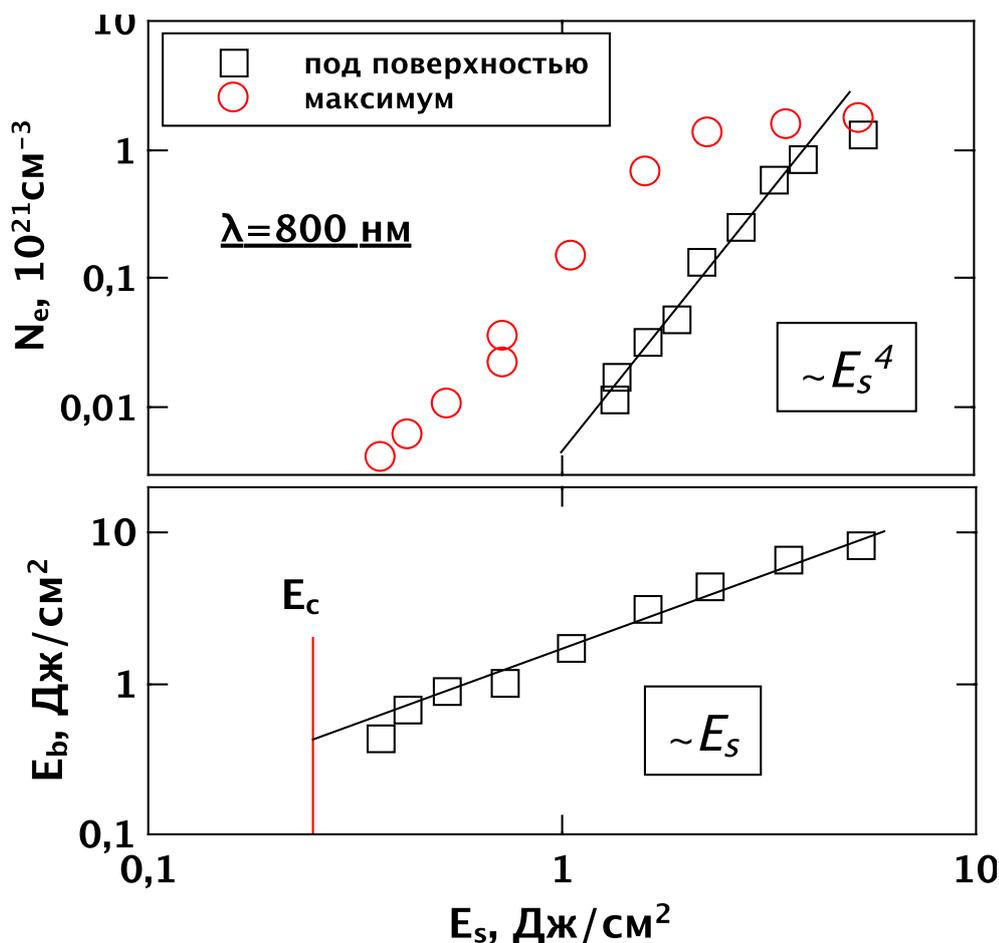


Рисунок 2.5 — Концентрация  $e-h$  пар в монокристалле алмаза (вверху) и плотность лазерной энергии внутри образца (внизу) в зависимости от плотности лазерной энергии на поверхности (800 нм).

образца плотность плазмы для фиксированной энергии увеличивалась более чем на порядок, по сравнению с приповерхностной, а зависимость  $N_e(E_s)$  носила достаточно сложный характер, приведенный на рисунке 2.5.

**Кривые  $N_e(E_s)$  и  $E_b(E_s)$  для второй гармоники (400 нм)** приведены на рисунке 2.6. Наблюдаемая картина в целом аналогична облучению 800 нм излучением. При  $E_s < 1$  Дж/см<sup>2</sup> зависимость  $E_b(E_s)$  – линейна. При больших энергиях она начинает медленно насыщаться, что обусловлено потерями, преимущественно на двухфотонное поглощение, хотя плазменную дефокусировку, как причину, также нельзя исключать. При измерениях концентрации носителей заряда у поверхности, ее зависимость от плотности энергии близка к квадратичной. Максимальная концентрация  $e-h$  пар при  $E_s < E_{th} \approx 0.4$  Дж/см<sup>2</sup> ведет себя аналогично вышеописанному случаю 800 нм облучения. А если энергия излучения превышает этот порог, свет перестает самофокусироваться в глубине образца. В результате,

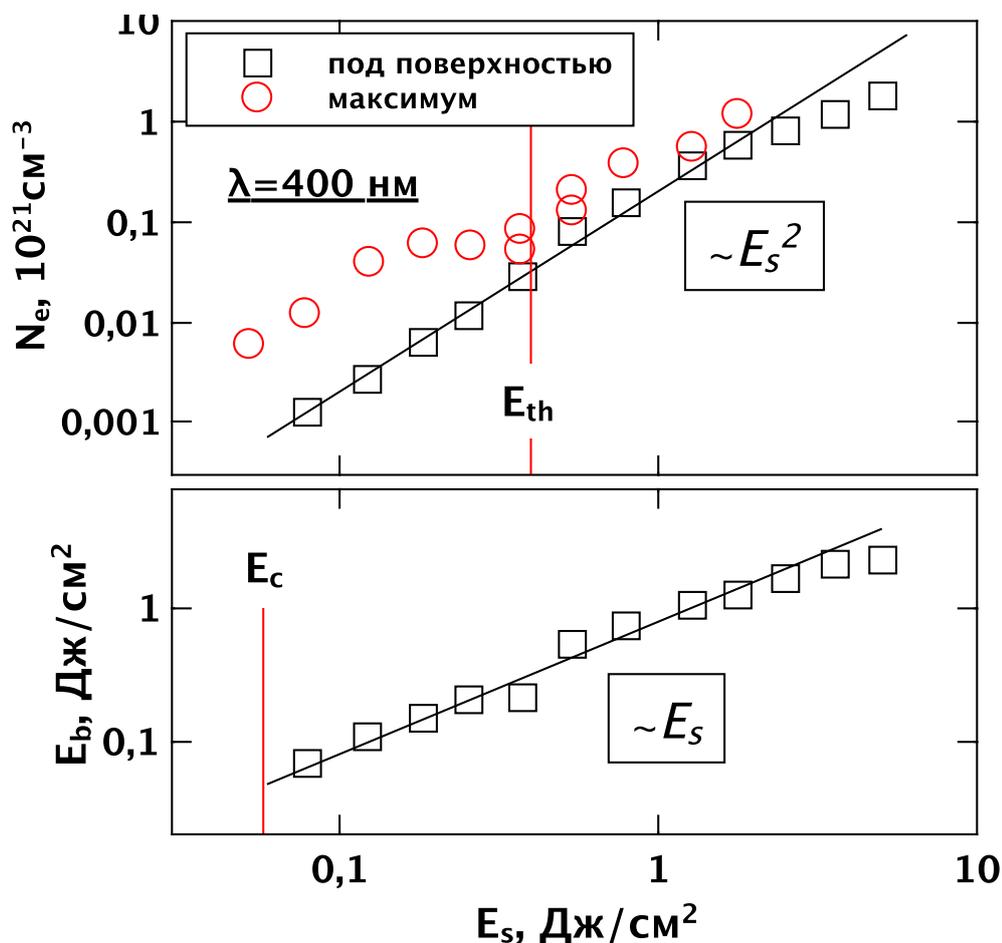


Рисунок 2.6 — Концентрация  $e-h$  пар в монокристалле алмаза (вверху) и плотность лазерной энергии внутри образца (внизу) в зависимости от плотности лазерной энергии на поверхности (400 нм).

возбуждение плазмы происходит преимущественно у поверхности (на глубине несколько десятков микрон) и зависимости  $N_e(E_s)$  при  $E_s > E_{th}$   $\text{Dж/см}^2$  совпадают.

С практической точки зрения указанный эффект имеет существенное значение. Он демонстрирует, что контроль локальной плотности плазмы, а следовательно, локальной энергии, передаваемой в среду, оказывается сложной задачей, несмотря на детерминированную величину поглощения. Причина состоит в сильной трансформации гауссова пучка в кристалле алмаза даже при используемых, относительно низких, интенсивностях излучения.

**Зависимости  $N_e(E_s)$  и  $E_b(E_s)$  для третьей гармоники (266 нм)** приведены на рисунке 2.7. Несмотря на то, что при используемых энергиях импульсов мощность излучения превышала критическую, для УФ излучения самокусировка оказалась еще менее выраженной. Распространение излучения определялось

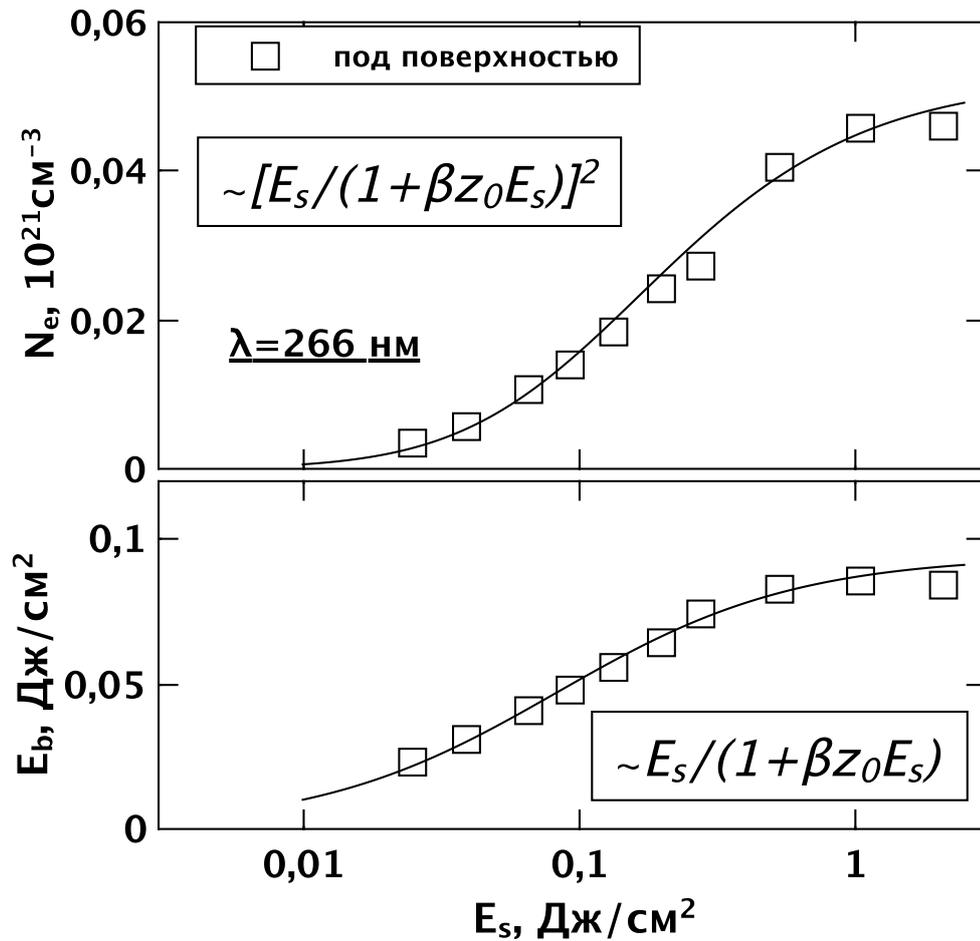


Рисунок 2.7 — Концентрация  $e-h$  пар в монокристалле алмаза (вверху) и плотность лазерной энергии внутри образца (внизу) в зависимости от плотности лазерной энергии на поверхности (266 нм).

сильным двухфотонным поглощением, которое оказалось настолько велико, что приводило к заметному падению интенсивности в приповерхностной области. При этом максимум плотности плазменного канала всегда находится у поверхности, поэтому на рисунке 2.7 отсутствует кривая с меткой «максимум».

Эффективная глубина поглощения для  $E_s = 0.01$  Дж/см<sup>2</sup> составляет  $(\beta_2 E_s / \tau)^{-1} \sim 100$  мкм, а для  $E_s = 1$  Дж/см<sup>2</sup> только  $\sim 1$  мкм ( $\tau = 120$  фс – длительность импульса,  $\beta_2$  – коэффициент двухфотонного поглощения). В результате зависимость  $E_b(E_s)$  далека от линейной (рис. 2.7, внизу) и может быть достаточно хорошо аппроксимирована формулой  $E_b = E_s / (1 + \beta_2 z_0 E_s / \tau)$ , где  $z_0$  – путь, пройденный импульсом в среде, т.е. расстояние от точки измерения до поверхности.

Данная формула элементарным образом следует из определения коэффициента двухфотонного поглощения, который таким образом может быть оценен из представленных данных. Оценка  $\beta_2 \sim 0.3 \cdot 10^{-9}$  см/Вт близка к величинам, получаемым в экспериментах по измерению зависимости пропускания от

интенсивности излучения  $1 \div 2 \cdot 10^{-9}$  см/Вт [157; 158]. Соответственно, концентрация  $e-h$  пар в алмазе при УФ возбуждении хорошо описывается формулой  $N_e \sim [E_s / (1 + \beta_2 z_0 E_s / \tau)]^2$  (рис. 2.7), как это должно быть при двухфотонном поглощении.

**Характер распространения фемтосекундного импульса в алмазе**, таким образом, четко определяется величиной нелинейного поглощения. При сильном поглощении диссипация энергии происходит главным образом у поверхности и нелинейными искажениями при дальнейшем распространении лазерного импульса можно пренебречь. При слабом поглощении важна трансформация пучка, которая имеет сложный характер и возникает относительно глубоко под поверхностью, как результат конкуренции самофокусировки и плазменной дефокусировки.

Взаимодействие с 400 нм импульсами является пограничным случаем между указанными пределами. На рисунке 2.8 приведены данные абсолютных значений наведенного  $\Delta n$  при облучении алмаза 2-ой гармоникой. Видно, что при больших энергиях импульса, поляризуемость, обусловленная плазмой, превышает керровскую. В результате, плазменная дефокусировка настолько эффективно рассеивает излучение в ближней зоне, что самофокусировка не может преодолеть суммарное (благодаря дифракции и дефокусировке) расхождение светового пучка после фокуса. Максимум плотности плазмы при этом находится у поверхности.

Однако, поскольку при многофотонном поглощении характер зависимостей  $\Delta n(E_s)$  для плазмы и эффекта Керра существенно разный, то при уменьшении энергии импульса они обязательно пересекутся (в нашем случае около  $E_{th} = 0.4$  Дж/см<sup>2</sup>). В этих условиях самофокусировка уже собирает расходящийся пучок за фокусом линзы (который находится на поверхности) и смещает положение плазменного облака вглубь. По-видимому, при умеренных интенсивностях распространение излучения оказывается самосогласованным, в том смысле, что локальные изменения  $n$ , вызванные плазмой и эффектом Керра, в области «фокусировки» совпадут по абсолютной величине (рис. 2.8).

При дальнейшем понижении энергии и использовании импульсов с мощностью меньше критической, самофокусировка исчезнет, концентрация свободных носителей, как нетрудно оценить, будет слишком мала, чтобы влиять на распространение ЭМ волны, и зависимость  $N_e(E_s)$  вернется к характерному степенному виду. В используемой установке столь низкие плотности  $e-h$  плазмы не могли быть измерены.

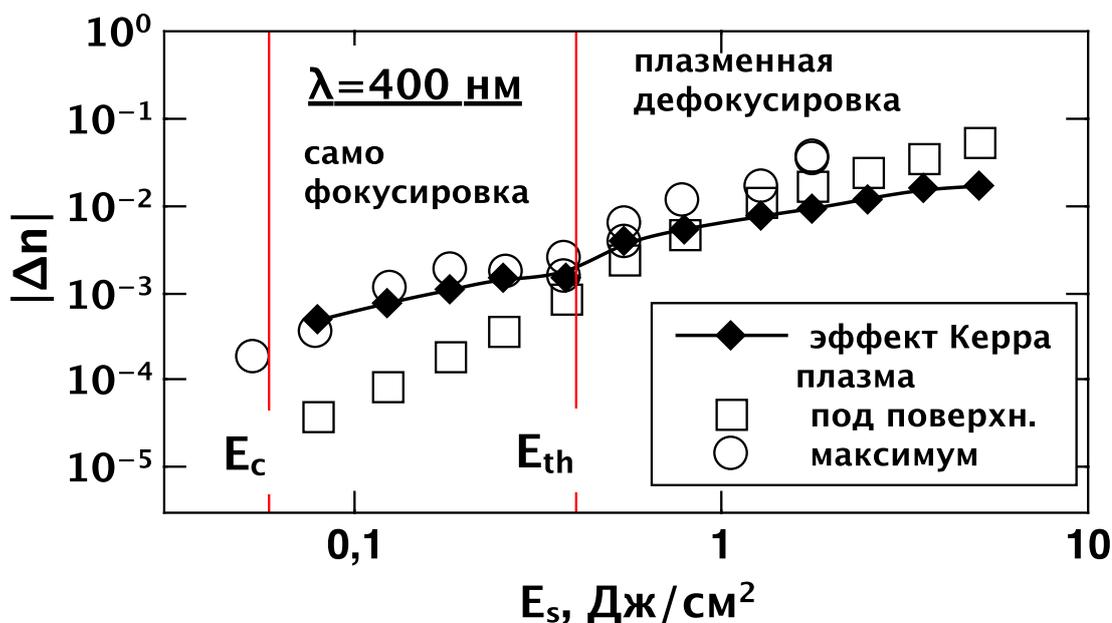


Рисунок 2.8 — Сопоставление абсолютных величин наведенного  $\Delta n$  из-за эффекта Керра и генерации свободных носителей в монокристалле алмаза (400 нм).

В случае 800 нм облучения механизм нелинейной трансформации пучка, очевидно, тот же самый. Однако, пороги переходов между различными режимами распространения меняются из-за дисперсии коэффициента Керра и показателя преломления плазмы. Как видно из рисунка 2.5 порог дефокусировки для 1-ой гармоники  $E_{th} \approx 4$  Дж/см<sup>2</sup>, т.е. более чем в 10 раз выше порога для 400 нм излучения. Этим, по-видимому, объясняется эффект формирования графитовых нитей в глубине образца при ИК облучении поверхности. Поверхность при этом оставалась неповрежденной (неграфитизированной).

Для фемтосекундных импульсов видимого диапазона спектра такой режим отсутствует: при фокусировке на поверхность алмаз всегда графитизуется на поверхности. Действительно, для 800 нм в режиме самофокусировки легко получить  $N_e \sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, что приводит к локальной графитизации алмаза относительно далеко от поверхности. В то же время при использовании 400 нм излучения, режим самофокусировки наступает только когда  $N_e$  падает до  $\sim 5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (рис. 2.6), что уже, по-видимому, недостаточно для графитизации. В результате, при повышении энергии импульса начинается абляция поверхности, а объем остается неповрежденным.

**Зависимости плотности плазмы в алмазе от интенсивности фемтосекундного излучения.** Приведенные примеры нелинейного распространения излучения

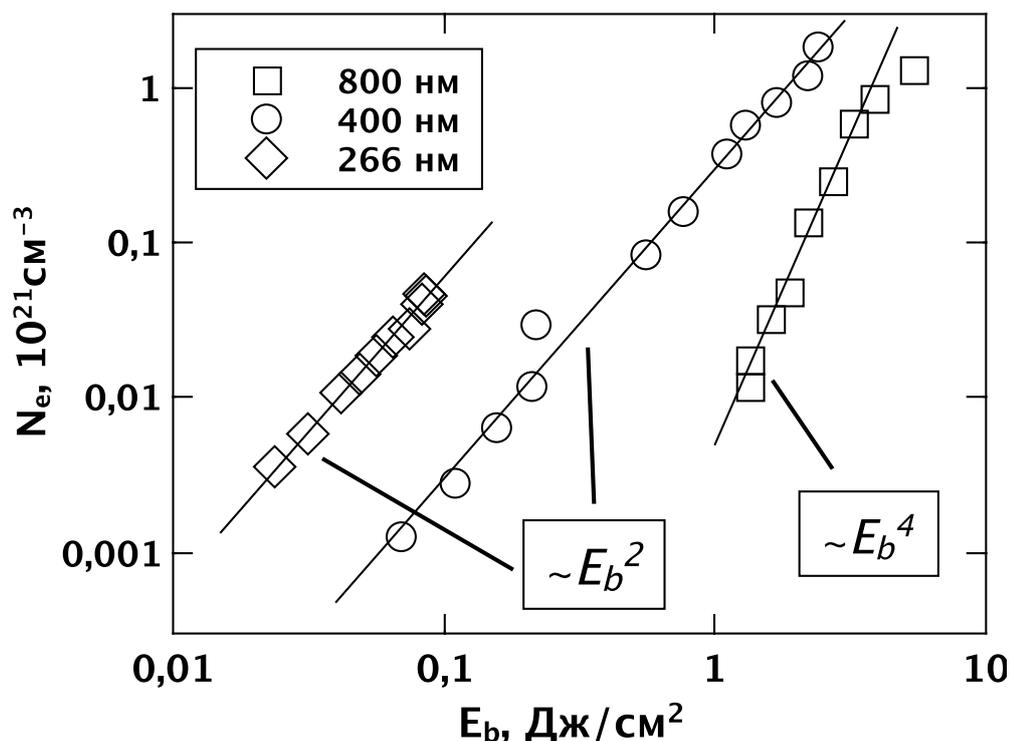


Рисунок 2.9 — Концентрация  $e-h$  пар в монокристалле алмаза в зависимости от локальной плотности лазерной энергии.

разных гармоник Ti-sapp лазера подтверждают ранее высказывавшееся предположение о том, что интерференционная фотография позволяет корректно устанавливать связь между степенью ионизации вещества и полем даже в условиях сильного искажения гауссова пучка внутри образца.

На рисунке 2.9 для всех трех гармоник Ti-sapp лазера собраны зависимости концентрации  $e-h$  пар в объеме алмаза от локальной плотности энергии излучения там  $N_e(E_b)$ . Плотность плазмы рассчитана из данных изменения  $n$  на основе теории Друде (см. раздел 2.1). Полученные кривые свидетельствуют, что в большом диапазоне энергий (вплоть до поверхностной и объемной графитизации и разрушения) поглощение носит многофотонный характер. Соответствующие зависимости являются степенными с показателем 4 для 800 нм (четырефотонный переход), 2 - для 400 и 266 нм длины волны (непрямой и прямой двухфотонные переходы). Вклад трехфотонного прямого перехода при 400 нм облучении, обсуждавшийся в [159], замечен не был. Вклада обратного тормозного поглощения в возбуждение электронной подсистемы также не наблюдается даже для 800 нм облучения.

Подчеркнем, что приведенная выше оценка  $\beta_2$  для 266 нм облучения, основанная на измерениях оптического пропускания, может быть получена только

Таблица 2 — Коэффициент многофотонного (M) поглощения в алмазе.

$\lambda$	$M$	$\beta_M$ [эта работа]	$\beta_M$ [др. работы]
226	2	$0.9 \cdot 10^{-9}$ см/Вт	$1.1 \pm 0.3 \cdot 10^{-9}$ см/Вт [158]
400	2	$3.7 \cdot 10^{-11}$ см/Вт	—
800	4	$7.6 \cdot 10^{-39}$ см <sup>5</sup> /Вт <sup>3</sup>	—

в случае заметного поглощения импульса при его распространении. Если поглощение мало, как в случае 400 нм и 800 нм облучения, измерения пропускания в условиях сильной трансформации пучка становятся недостоверными. В отличие от такого прямого подхода, полученные зависимости  $N_e = kE_b^M$  (рис. 2.9) фактически дают квантовый выход фотопереходов в зону проводимости и позволяют оценить сечения M-фотонного поглощения для всех используемых длин волн по формуле:  $\beta_M = M\hbar\omega k\tau^{M-1}$ , где  $\hbar\omega$  – энергия фотона. Полученные значения  $\beta_M$  приведены в таблице 2 в сравнении с известными литературными данными.

**Нелинейное поглощение наносекундного излучения в алмазе** Исследование пропускания алмаза при воздействии интенсивных УФ импульсов наносекундной длительности было проведено на монокристаллическом алмазе типа Па. Основной задачей было оценить вклад двухфотонного поглощения в процесс диссипации лазерной энергии. В эксперименте варьировалась энергия пучка, сфокусированного на поверхность, и по этому же пучку измерялось оптическое пропускание алмаза. Влияние нестабильности энергии лазера от импульса к импульсу исключалось путем использования опорного сигнала (измерения энергии пучка, ответвленного от основного). Было обнаружено, что при увеличении плотности энергии излучения (вплоть до величины порога абляции) коэффициент пропускания постепенно падает (рис. 2.10). Максимальное зафиксированное падение составило около 10% при плотности энергии в пятне около 18 Дж/см<sup>2</sup> (порог абляции около 20 Дж/см<sup>2</sup>).

Отметим, что доминирование двухфотонного механизма поглощения излучения KrF лазера в алмазе не очевидно. Для импульсов наносекундной длительности вполне вероятно, что сравнимую роль будет играть обратное тормозное поглощение и ударная ионизация. Чтобы исключить эти сомнения, была проведена аппроксимация полученных данных численным моделированием. Линейное

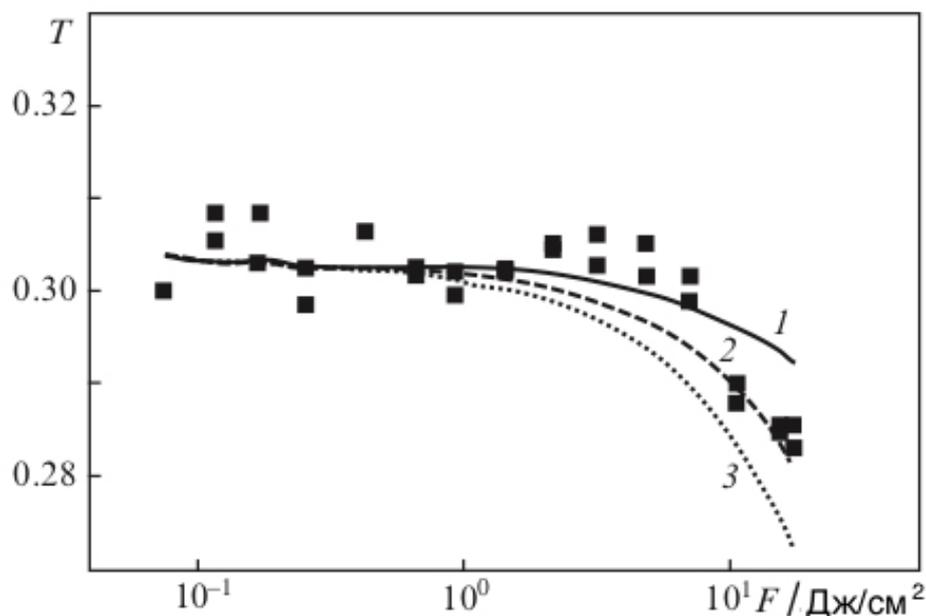


Рисунок 2.10 — Нелинейное пропускание алмазного образца при его облучении эксимерным KrF лазером ( $\lambda = 248$  нм,  $\tau = 20$  нс).

поглощение (на примесных, структурных дефектах, также переходы на «хвосте» Урбаха) не учитывалось. Локальная интенсивность излучения в алмазе рассчитывалась из энергии импульса и измеренных характеристик расходящегося после фокусировки пучка: размеры пятен облучения на переднем торце образца -  $50 \times 50$  мкм, на заднем -  $140 \times 170$  мкм. Лучшее совпадение с экспериментом дает значение коэффициента двухфотонного поглощения  $\beta \approx 1 \div 2 \cdot 10^{-9}$  см/Вт (рис. 2.10, кривая 2). Это значение хорошо согласуется с данными этой работы (см. предыдущий раздел), а также литературными данными [158].

## 2.4 Выводы к Главе 2

**Основные результаты исследований, изложенных в данной Главе, заключаются в следующем:**

1. С помощью фемтосекундной интерферометрии экспериментально исследовано фотовозбуждение электронной подсистемы алмаза при его облучении фемтосекундными импульсами различной длины волны. Показано, что в большом динамическом диапазоне плотностей лазерной энергии (вплоть до инициации поверхностной и объемной графитизации

и разрушения) в алмазе доминирует многофотонное поглощение фемтосекундного излучения. Измерены коэффициенты нелинейного поглощения излучения с длиной волны 800 нм (четырёхфотонный переход), а также для 400 нм и 266 нм импульсов (непрямой и прямой двухфотонные переходы, соответственно). Продемонстрировано, что плотность электрон-дырочной плазмы может достигать  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$  без разрушения решетки алмаза. Для плотной электронно-дырочной плазмы ( $\gtrsim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) измерено время рекомбинации носителей, которое составило  $\sim 10$  пс.

2. При облучении объема монокристалла алмаза ИК фемтосекундными импульсами впервые наблюдалось положительное локальное изменение показателя преломления, которое проявляется после полной рекомбинации электрон-дырочной плазмы ( $\sim 20$  пс). Исследование пространственно-временной динамики возмущения показало, что оно подвержено сильной диффузии и за времена  $\sim 40$  нс полностью растекается, сохраняя при этом объемный интеграл своей интенсивности. Численное моделирование процесса остывания локально нагретой области в алмазе, позволило интерпретировать наблюдаемое  $\Delta n$  как результат диссипации лазерной энергии в решетку. Таким образом, интерференционная методика может быть использована для точного измерения температуры облученной зоны в диэлектриках и разделения вкладов электронной и фононной составляющей в лазерно-индуцированное изменение поляризуемости среды.
3. Продемонстрировано, что характер распространения фемтосекундного импульса в алмазе определяется величиной нелинейного поглощения. При сильном поглощении (266 нм) диссипация энергии происходит главным образом у поверхности и нелинейными искажениями при дальнейшем распространении лазерного импульса можно пренебречь. При слабом поглощении (800 нм) возникает сильная трансформация пучка, которая проявляется когда импульс проходит хоть сколь-нибудь существенный путь по образцу (десятки микрон) и определяется конкуренцией керровской самофокусировки волнового пакета и плазменной дефокусировки. Показано, что указанная нелинейная трансформация пучка наряду с многофотонным поглощением определяет локальную плотность носителей и распределение поглощенной световой энергии

в каустике. При промежуточном поглощении (400 нм) распространение импульса носит наиболее сложный характер. При больших энергиях импульса дефокусировка эффективно рассеивает излучение в ближней зоне и  $e-h$  плазма сконцентрирована у поверхности. При умеренных интенсивностях самофокусировка начинает доминировать, при этом положение плазменного облака смещается вглубь образца. Для импульсов мощностью ниже критической, нелинейные искажения пучка исчезают. Продемонстрировано, что при поверхностной фокусировке излучения переход из режима дефокусировки в режим самофокусировки резкий и сильно зависит от длины волны излучения, что в конечном итоге влияет на графитизацию алмаза как на поверхности, так и в объеме.

## Глава 3. Многоимпульсная лазерная абляция графитизированной поверхности

### 3.1 Классическая модель абляции поверхности алмаза

Первые эксперименты по лазерному разрушению природного монокристалла алмаза импульсным излучением датируются 1965 годом [11; 71] и, надо отметить, что с тех пор проведено значительное количество исследований в этом направлении и накоплен большой экспериментальный материал. В первых работах было отмечено, что сфокусированное лазерное излучение рубинового лазера (694 нм) способно локально повреждать алмаз, точно также, как и другие прозрачные кристаллы и стекла. Было продемонстрировано, что с помощью нескольких наносекундных импульсов с энергией  $\sim 0.1$  Дж, сфокусированных  $\sim 100$  мкм линзой, можно создать кратер на поверхности или инициировать разрушение в массиве кристалла. Наблюдения также показали, что подобные разрушения сопровождаются почернением алмаза в зоне воздействия, предположительно из-за графитизации [11].

**Графитизация как промежуточная стадия лазерной абляции** Одной из ключевых работ по лазерной абляции алмаза, которая позволила упорядочить наши представления об импульсном воздействии на поверхность алмаза, является работа Ротшильда с соавторами [10]. В этой работе исследовалось травление поверхности монокристалла алмаза (IIa тип) под действием наносекундных импульсов ArF лазера ( $\lambda = 193$  нм), энергия кванта которого ( $\hbar\omega = 6.4$  эВ) больше, чем ширина запрещенной зоны алмаза  $E_G = 5.5$  эВ. Было отмечено, что в условиях однофотонного поглощения при превышении плотности лазерной энергии определенного порога ( $60$  мДж/см<sup>2</sup>) на поверхности наблюдается травление (абляция), которая сопровождается графитизацией, что проявляется в (i) изменении морфологии поверхности, (ii) резком уменьшении прозрачности образца в видимом диапазоне спектра и (iii) скачкообразном увеличении поверхностной проводимости в зоне облучения.

Ротшильд с соавторами указали на ключевую особенность лазерной абляции алмаза: ее неотъемлемой частью является графитизация. При облучении ал-

маза интенсивным лазерным светом происходит два последовательных процесса: превращение алмаза в графит и последующее испарение этого графитизированного материала. Особое внимание авторы обратили на то, что поглощение графита выше, чем алмаза, даже в УФ части спектра. Данное обстоятельство приводит к скачку поглощения в зоне воздействия. Исходя из этого, предложенное описание динамики процесса абляции включало две стадии. Сначала первая часть лазерного импульса инициирует трансформацию алмаза в графит в тонком приповерхностном слое. Вследствие этой трансформации энергия оставшейся части импульса эффективно поглощается в графитизированном слое и температура в зоне воздействия быстро достигает значений выше температуры испарения графита, что и является причиной удаления материала. Акцент, сделанный авторами на сильном скачке поглощения при графитизации алмаза, может вызвать вопросы в случае ArF лазера, поскольку, на этой длине волны поглощение алмаза достаточно высоко  $\alpha_d \approx 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  [160], а по поводу величины поглощения графита нет четкого согласия. Значения для графита варьируются в диапазоне  $\alpha_g \sim 10^3 \div 10^5 \text{ см}^{-1}$  [161], что близко к поглощению алмаза.

Применимость модели двухстадийной абляции была полностью обоснована в более поздних работах [72; 73], в которых для воздействия на алмазные пленки использовалось излучение с величиной энергии кванта меньше ширины запрещенной зоны алмаза: XeCl лазер ( $\hbar\omega = 4.08 \text{ эВ}$ ) и CO<sub>2</sub> лазер ( $\hbar\omega = 0.12 \text{ эВ}$ ). Во-первых, было показано, что даже при минимальной величине кванта света, диссипация излучения через примесное поглощение или поглощение на структурных дефектах способна инициировать графитизацию алмаза. Можно предполагать, что качество первых синтетических алмазных пленок, использованных в этих экспериментах было не очень высоким и измеренные пороги, составившие  $\sim$

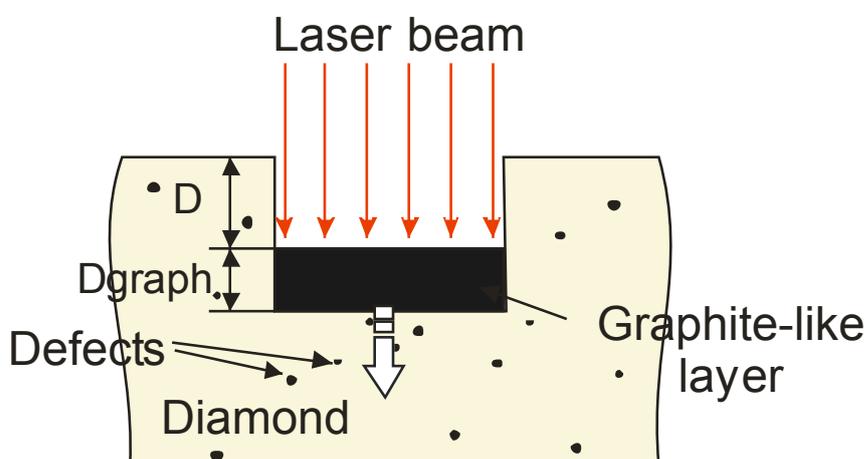


Рисунок 3.1 — Классическая модель абляции поверхности алмаза.

10 Дж/см<sup>2</sup>, были занижены по сравнению с кристаллами Па типа, однако это не меняет принципиальной физической возможности нагреть алмаз до температуры графитизации даже при использовании лазера с длинной волны в области прозрачности.

Во-вторых, была сформулирована гипотеза, описывающая абляцию алмаза под действием импульсного излучения как самосогласованное продвижение графитизированного слоя в глубь алмазной пленки со скоростью, равной скорости фронта испарения (Рис. 3.1). При этом, скорости фронтов испарения и графитизации считаются одинаковыми, т.е. толщина графитизированного «поршня» остается неизменной от импульса к импульсу.

Описанные работы позволили разделить процессы, наблюдаемые при лазерном воздействии на алмазную поверхность, на две группы, в зависимости от того с каким материалом взаимодействует свет. К первой группе относится абляция графитизированного алмаза, при которой излучение поглощается в уже сформированной графито-подобной пленке. Исследования свойств этой пленки, описанные в настоящей Главе, показали что, абляция графитизированного алмаза действительно хорошо описывается моделью самосогласованного продвижения графитового «поршня». Графитизация алмаза в этих условиях является, по существу, термостимулированным процессом, который протекает при достижении температуры около 2000К. Абляция (удаление материала) также носит термостимулированный характер и является результатом испарения графитизированной фазы с поверхности образца.

Вместе с тем, возникает целый ряд важных вопросов, например, имеет ли место графитизация поверхности при переходе к фемтосекундным импульсам? В литературе существуют спекуляции о возможности безграфитизационного травления поверхности алмаза при использовании сверхкоротких длительностей лазерных импульсов [162]. Интересным и важным с прикладной точки зрения является вопрос о степени локализации абляции, которая определяет практическую возможность использования лазерной обработки для точного и контролируемого структурирования поверхности и создания алмазных устройств различного типа. Эти аспекты также рассматриваются в настоящей работе.

Вторая группа изучаемых явлений оказывается существенно более широкой. Она включает процессы взаимодействия излучения непосредственно с алмазом. К ним относятся (i) первоначальная графитизация поверхности, (ii) наноабляция алмаза - процесс фотохимического травления его поверхности и (iii)

различные процессы точечной модификации алмазной решетки, включающие как генерацию, так и залечивание структурных дефектов. Эти аспекты рассматриваются в следующих главах данной работы.

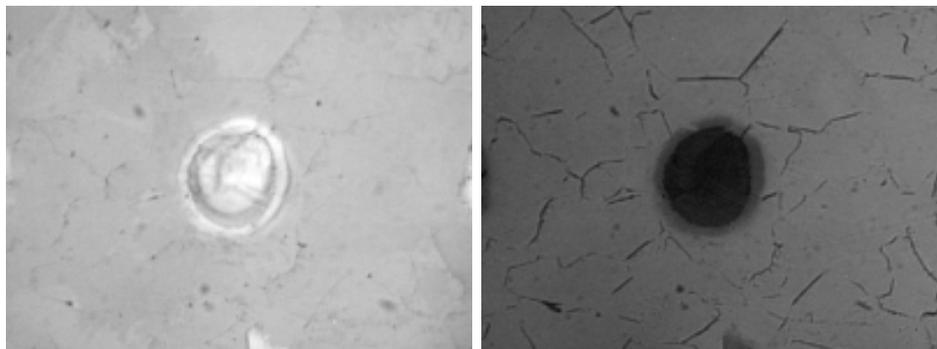
**Особенности абляции поликристаллического алмаза.** Как уже отмечалось, интерес к обработке алмаза обусловлен в значительной мере успешным поступательным развитием различных технологий получения синтетического алмаза, первые попытки газофазного осаждения которого были проведены в 1970-х годах [37]. Этот метод позволяет получать достаточно большие пластины ( $\sim 10$  см), размер которых ограничивается размером разряда в камере. Длительное время методика отработывалась в режиме осаждения поликристаллического алмаза, при котором подложка предварительно засеивается множеством наночастиц алмаза. Рост алмаза происходит на каждом из таких нуклеационных центров, в результате чего размер «зародышей» постепенно увеличивается, затем отдельные кристаллы сливаются в сплошную пленку и продолжают расти в виде «колонн». Получаемые таким образом пластины, состоят из отдельных кристаллитов различной кристтографической ориентации, размер которых увеличивается с толщиной образца. При величине последней порядка 1 мм кристаллиты достигают  $\sim 100$  мкм.

В последнее время CVD технология используется для эпитаксиального выращивания монокристаллов алмаза и, по-видимому, в будущем данный подход станет доминирующим, поскольку межкристаллитные границы содержат большое количество структурных дефектов и неалмазных включений. Это количество можно уменьшить, но устранить полностью принципиально невозможно. Тем не менее, на данный момент поликристаллический алмаз является материалом, технология получения которого отработана и относительно дешева. При его лазерной обработке необходимо учитывать особенности абляции поликристаллического алмаза, основная причина которых состоит в высокой (по сравнению с монокристаллом) неоднородности оптических свойств, в частности, оптического поглощения.

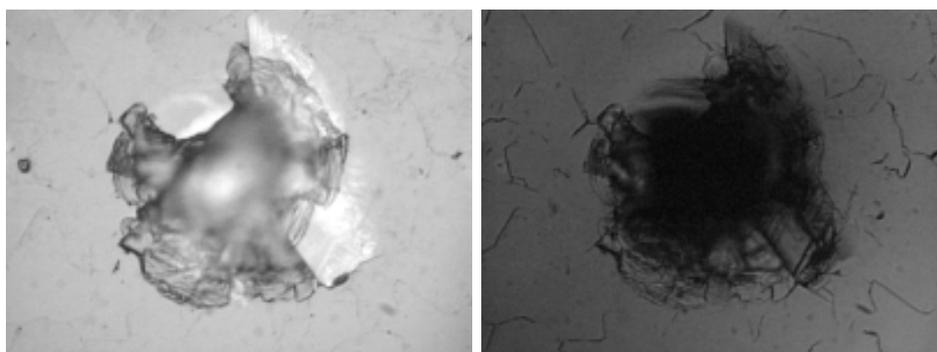
Как уже отмечалось, лазерная абляция, будучи термостимулированным процессом, характеризуется пороговым значением плотности энергии, при котором она может развиваться. В идеале, при плотностях энергии, превышающих этот порог, инициируется графитизация и абляция алмаза. В результате, в зоне облучения формируется четко очерченный кратер, глубина которого определяется

количеством импульсов (рис. 3.2а). Неоднородность поликристаллического алмаза приводит к тому, что результатом воздействия может стать неконтролируемое и нелокальное разрушение образца.

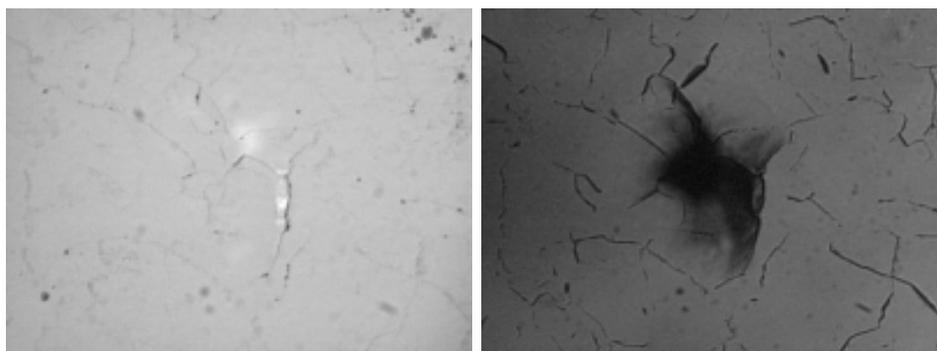
Рисунки 3.2б,в иллюстрируют возможности, которые могут реализоваться при облучении алмазной поверхности при близких к порогу плотностях энергии.



а) Поверхностная абляция, 20 Дж/см<sup>2</sup>



б) Поверхностное разрушение, 9 Дж/см<sup>2</sup>



в) Разрушение в объеме, 9 Дж/см<sup>2</sup>

Отражательная(слева) и просвечивающая (справа) оптическая микроскопия участков алмазной поверхности после их облучения 1 импульсом Nd-YAP лазера различной интенсивности ( $\lambda = 1078$  нм,  $\tau = 300$  пс, 1 импульс).

Рисунок 3.2 — Процессы, инициируемые импульсным лазерным излучением на поверхности алмаза и в его массиве.

В этих условиях становится вероятным поверхностное (рис. 3.2б) или объемное (рис. 3.2в) разрушение материала, которое также сопровождается графитизацией алмаза в зоне облучения.

Данный эффект связан, по всей вероятности, с наличием микроскопических поглощающих включений в объеме материала – как правило, это дефекты и их кластеры на границах между кристаллитами. Подобные включения в состоянии обеспечить более сильный, по сравнению с поверхностью, нагрев нижележащих участков алмаза. Локальное повышение температуры материала до температуры около 2000С приведет к графитизации в приповерхностной зоне. Подповерхностная графитизация, в свою очередь, повлечет за собой взрывное разрушение мишени в объеме или на поверхности, в зависимости от того, как далеко от поверхности находился поглощающий центр. Связано это с тем, что плотность графита меньше плотности алмаза, и при графитизации материал стремится расширяться. Нужно также отметить, что размер кристаллита поликристаллического алмаза составляет обычно несколько десятков микрон, т.е. близок к размеру облучаемой области. В этих условиях нестабильность развития абляции усиливается, поскольку количество поглощающих центров, попадающих в пятно облучения, скачкообразно меняется для разных точек поверхности.

Таким образом, важной особенностью воздействия излучения на поликристаллический алмаз является то, что лазерно-индуцированные процессы зависят от плотности лазерной энергии еще сильнее, чем в случае монокристалла. На поликристаллических пластинках стабильную поверхностную абляцию можно получить при плотностях энергии, по крайней мере в 2 раза превышающих порог разрушения ( $> 2F_{th}$ ). Именно этот режим используется для точного микроструктурирования алмазной поверхности.

**Зависимости скорости абляции и ее эффективности от длительности импульса.** Одна из главных задач при изучении процесса травления любого материала лазерным излучением - исследование его абляционных характеристик, а именно получение зависимости скорости травления от плотности энергии в зоне облучения.

На рисунке 3.3а приведены примеры зависимостей глубины кратера от количества импульсов для различных плотностей энергии в пятне облучения  $40 \times 40$  мкм эксимерным KrF лазером в диапазоне  $10 \div 70$  Дж/см<sup>2</sup>. Видно, что при фиксированной лазерной энергии глубина кратера растет линейно с увеличением числа

импульсов облучения, по крайней мере, до глубин  $25 \div 30$  мкм. Скорость травления материала для фиксированной плотности энергии определяется по наклону представленных прямых. Соответствующая зависимость (рис. 3.3б) показывает, что скорость травления алмазной пленки постепенно растет с увеличением энергии облучения и достигает величин около  $0.3 \div 0.35$  мкм/импульс.

На рисунке 3.4 приведены зависимости скоростей абляции поверхности алмаза от плотности энергии в процессе многоимпульсного облучения, полученные с помощью лазерных систем, описанных в Главе 2. Для каждой из лазерных систем также рассчитана энергетическая эффективность (рис. 3.5), т.е. отношение количества тепла, необходимого для испарения порции материала ко всей поглощенной энергии.

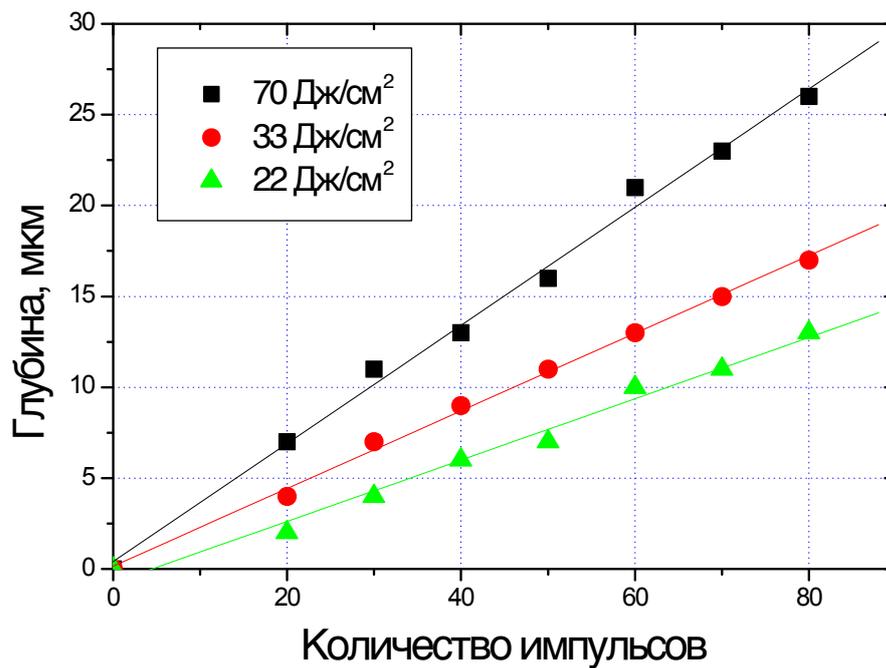
Приведенные зависимости показывают, что для излучения микросекундной длительности эффективность удаления материала достигает максимально высоких значений. При толщине графитоподобного слоя порядка 1 мкм вся, за исключением потерь на отражение, лазерная энергия поглощается. Тогда:

$$\gamma = \frac{(q_s + c_g(T_s - T_g) + c_d T_g) \cdot \rho_d \cdot D}{F \cdot (1 - R)} \quad (3.1)$$

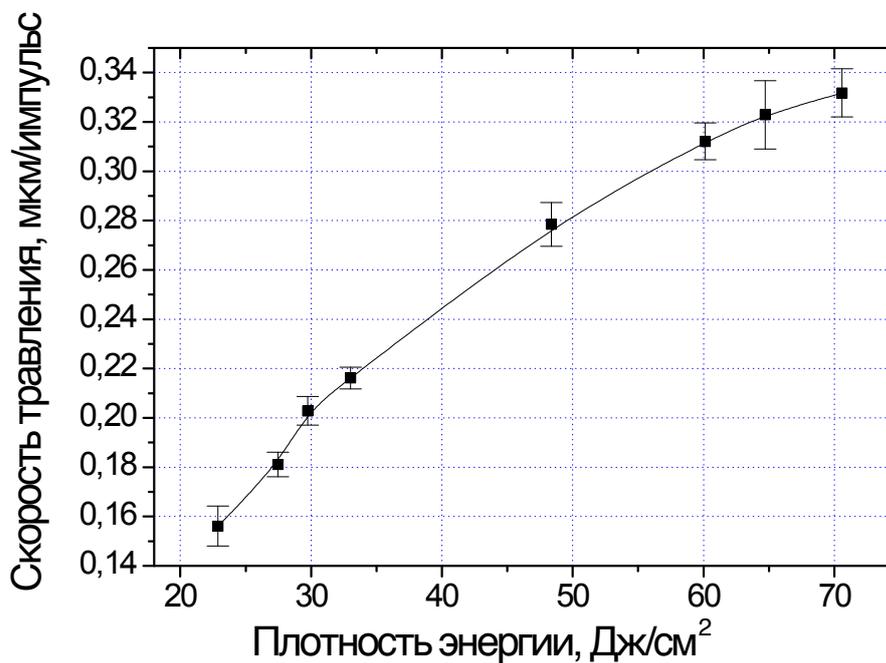
Полагая, что  $q_s = 6 \cdot 10^4$  Дж/г – удельная теплота испарения графита,  $c_d = 0.5$  Дж/г К,  $c_g = 0.7$  Дж/г К, – теплоемкости алмаза и графита,  $\rho_d = 3.5$  г/см<sup>3</sup> – плотность алмаза,  $R = 0.02$  – коэффициент отражения графита [163],  $D = 6700$  нм толщина удаляемого материала за 1 лазерный импульс при плотности энергии  $E = 165$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 3.4), получим значение  $\gamma$  близкое к 100%. Отметим, что в такой достаточно грубой оценке не учтены многие факторы. В частности, зависимости физических свойств материала от температуры и тепловая энергия (хоть и незначительная), выделяемая при графитизации. Однако, эта оценка демонстрирует, что при использовании длинных лазерных импульсов при интенсивностях излучения  $< 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> абляция алмаза происходит практически без потерь энергии.

Для всех использованных систем достигается режим развитого испарения, т.е. выделение в поверхностном слое поглощенной лазерной энергии и дальнейшее испарение вещества происходят настолько быстро, что процесс теплопроводности не успевает рассеять значительную часть энергии в глубине материала. Из рисунка 3.5 видно, что для нано- и микросекундных импульсов

существует максимум эффективности абляции, в котором, собственно, и достига-



а)



б)

Рисунок 3.3 — Характеристики абляции алмаза излучением KrF эксимерного лазера: (а) зависимость глубины травления от числа импульсов при различных энергиях облучения, и (б) зависимость скорости травления от плотности энергии.

ется режим развитого испарения. Для более коротких импульсов он реализуется сразу при превышении энергии облучения над порогом.

Приведенные данные скоростей абляции (рис. 3.4) и значения эффективности (рис. 3.5) указывают на эффект насыщения скорости травления с ростом энергии при использовании пикосекундных и наносекундных импульсов, хотя для последних эффект выражен заметно слабее. Такое поведение обычно связывают с экранировкой излучения низкотемпературной плазмой [163], формирующейся в процессе испарения вещества. Образование плазмы обуславливает два основных механизма, которые существенно замедляют процесс испарения вещества с облучаемой поверхности. Во-первых, это плазменная «экранировка», т.е. падение

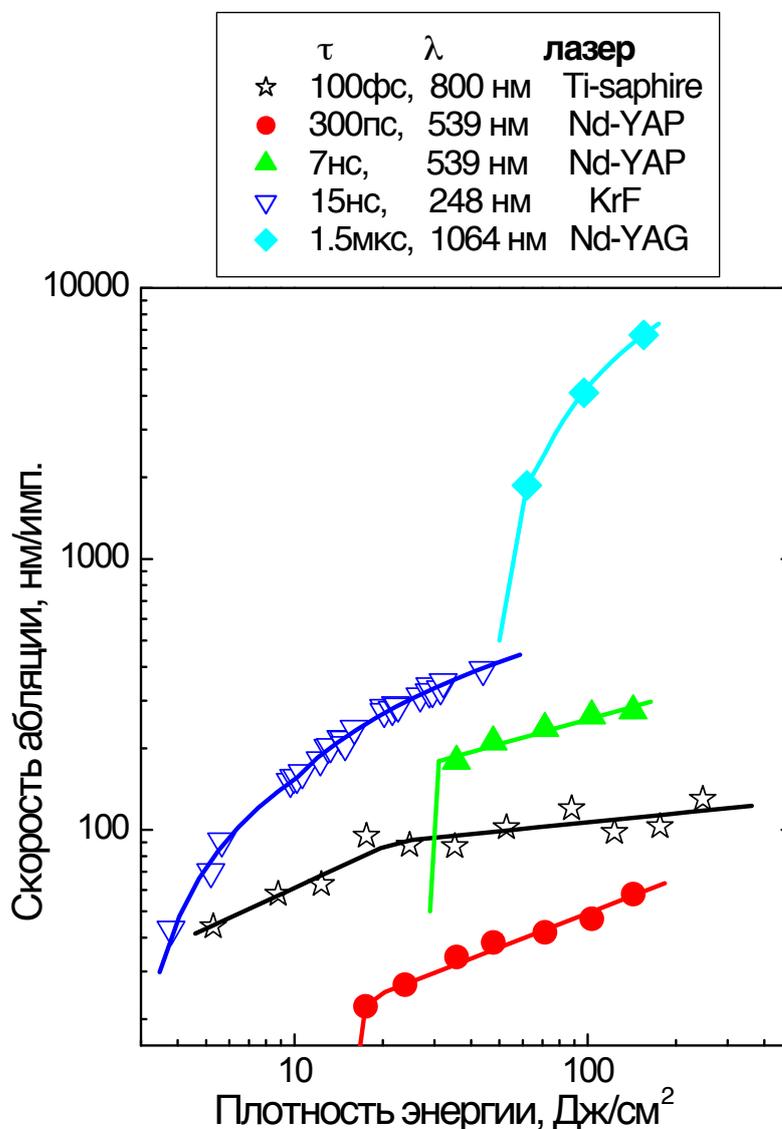


Рисунок 3.4 — Скорости абляции алмаза в зависимости от плотности энергии для различных лазерных систем.

светового потока к поверхности мишени (и, следовательно, ее нагрева) из-за поглощения и отражения излучения частично ионизированными парами вещества. Во-вторых, пары вещества также нагреваются излучением, что приводит к росту давления в факеле, что в свою очередь, при превышении над давлением насыщенных паров уменьшает скорости испарения, и даже может инициировать обратный процесс, т.е. конденсацию [164; 165]. Важно, что оба эти процесса кардинальным образом меняют динамику испарения вещества в процессе импульсного лазерного облучения. В начале импульса вследствие передачи энергии фотонов электронам и последующей перекачки тепла в кристаллическую решетку мишени происходит нагрев, графитизация алмаза и начинается испарение графитизированной угле-

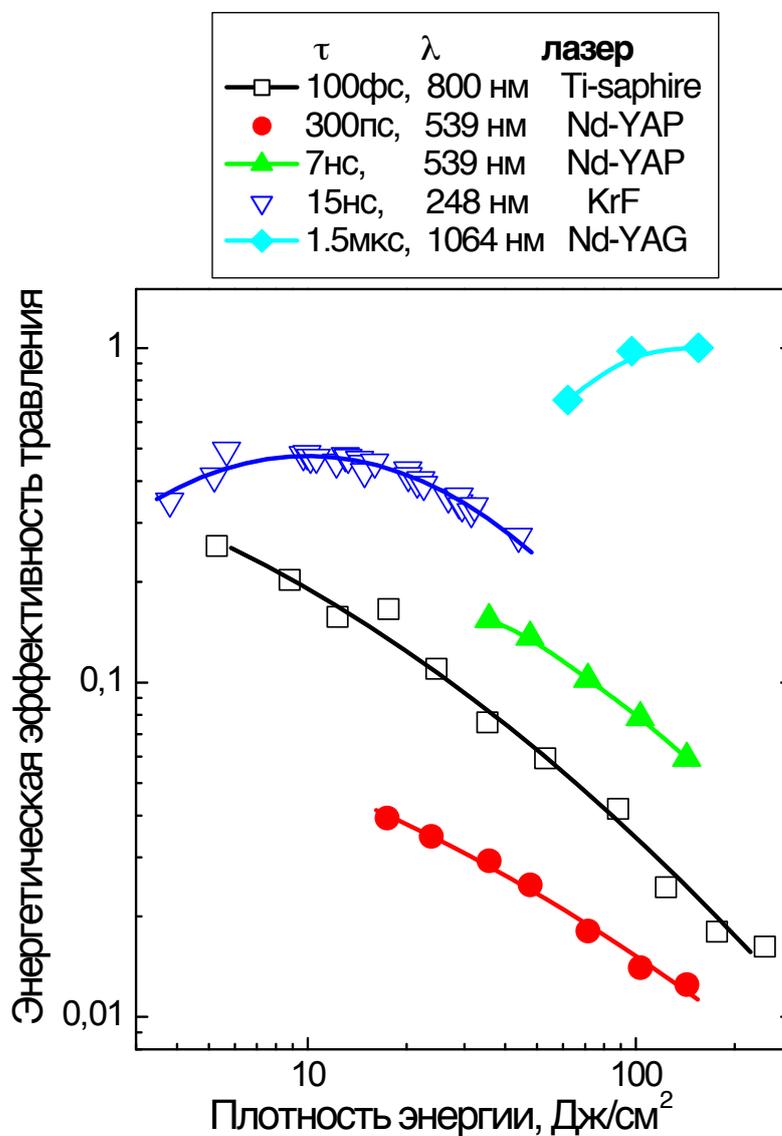


Рисунок 3.5 — Эффективность абляции алмаза в зависимости от плотности энергии для различных лазерных систем.

родной фазы с поверхности образца. В этом начальном временном интервале в отсутствие плазмы абляция материала происходит с высокой энергетической эффективностью. Затем, благодаря фотоионизации (многофотонное поглощение) и (или) ионизации электронным ударом образуется плазма, и скорость испарения резко падает.

Описанные процессы сложны и получить их адекватное математическое описание трудно. Однако, для того чтобы получить разумные оценки, можно воспользоваться приближением, описанным ниже. Разобьем процесс абляции на два последовательных этапа. Будем считать, что на первом этапе плазма отсутствует и эффективность абляции в этом временном интервале равняется 100%. Затем мгновенно возникает плазменное облако, причем его параметры (плотность, степень ионизованности и пр.) таковы, что удаление материала полностью останавливается, т.е. эффективность абляции становится равной нулю из-за указанных выше двух основных причин. Тогда измеряемая нами эффективность абляции  $\eta$  за время импульса будет равна отношению времени ионизации паров к длительности всего лазерного импульса  $\tau$ .

Полученные на основе такого подхода численные оценки энергетической эффективности абляции и соответствующие экспериментальные данные приведены в Таблице 3. Для оценки длительности первого этапа характерного времени ионизации использована постоянная времени  $\tau_{imp}$  развития электронной лавины в поле электромагнитной волны длиной  $\lambda$  и интенсивностью  $I$  [166; 167].

$$\tau_{imp} = (n_e \cdot \omega_{imp})^{-1} \quad (3.2)$$

где  $n_e$  – концентрация электронов в паре,  $\omega_{imp}$  – вероятность ионизации атома в паре электронным ударом:

$$\omega_{imp} = \frac{\varepsilon_{osc}}{J_{ion}} \cdot \frac{2\omega^2 \cdot \nu_{ea}}{\omega^2 + \nu_{ea}^2} \quad (3.3)$$

где  $\varepsilon_{osc} = 4.67 \cdot 10^{-14} \cdot I \cdot \lambda^2$  – энергия осцилляции электрона в поле электромагнитной волны длиной  $\lambda$  и интенсивностью  $I$ ,  $J_{ion} = 11.26$  эВ – потенциал ионизации атома углерода,  $\omega$  – круговая частота лазерного излучения,  $\nu_{ea}$  – частота электрон-ионных столкновений.

Экспериментальные значения эффективности рассчитывались (рис. 3.5) для плотностей энергии, близких к порогу абляции. Видно, что короткие импульсы (300 пс – 15 нс) характеризуются относительно малой эффективностью удаления

материала. При этом прослеживается корреляция между экспериментом и численными оценками, что свидетельствует о том, что с точки зрения эффективности абляции динамика развития лазерной плазмы в факеле играет ключевую роль по сравнению с остальными ее характеристиками (температурой, давлением, степенью ионизации и пр.).

Таблица 3 — Экспериментальные данные и теоретические оценки интегральной энергетической эффективности абляции  $\eta$  для различных лазерных источников

Лазер	Nd-YAP	Nd-YAP	KrF	Nd-YAG
$\lambda$ , нм	539	539	248	1064
$\tau$	300 пс	7 нс	15 нс	1.5 мкс
$\tau_{imp}$	10 пс	500 пс	9 нс	5 нс
$\tau_{imp}/\tau$ , %	3	7	60	0.3
$\eta$ , % (эксперимент)	3.9	13	50	$\sim 100$

**Особенности длинных и коротких импульсов.** Исключение составляют микросекундные импульсы, при использовании которых интенсивность излучения составляет  $10^7 \div 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> (рис. 3.6). В таких условиях, как уже отмечалось, вся вложенная энергия идет на нагрев и испарение материала, обеспечивая очень близкую к 100% эффективность воздействия. Таким образом, оптического пробоя паров не происходит, хотя оценки показывают, что постоянная электронной лавины гораздо меньше длительности импульса (Табл. 3). Вероятнее всего, при данной длительности импульса разлет пара в окружающее пространство становится очень существенным. Известно, что скорость разлета молекул составляет  $10^5 - 10^6$  см/сек. Т.е. за время импульса  $\sim 1$  мкс пар распространится на расстояние  $\sim 0.1-1$  см (что наблюдается в эксперименте). Таким образом, для используемых длины волны и интенсивностей необходимо время около 5 нс, чтобы свободный электрон приобрел энергию, достаточную для ионизации нейтрального атома пара (см. Табл. 3). Однако, по-видимому, концентрация пара слишком мала, чтобы обеспечить достаточную частоту соударений для развития лавины.

Специфический характер носит также абляция алмаза фемтосекундными импульсами, характерные примеры воздействия которых показаны на рис. 3.7. Эксперимент показывает, что при их использовании скорость абляции выше, чем

для более длинных (пикосекундных) импульсов (рис. 3.4). Это происходит вследствие того, что для сверхкоротких длительностей плазменная экранировка не имеет места, поскольку импульс заканчивается раньше, чем начинается разогрев вещества. С другой стороны, по сравнению с наносекундным и микросекундным режимами, наблюдаются гораздо более низкие скорости и энергетическая эффективность абляции. Наиболее вероятная причина этого связана с сильным перегревом вещества. Наличие перегрева при фемтосекундном облучении очевидно, поскольку при таких временах, процесс нагрева вещества существенно неравновесный. Сначала нагревается электронная подсистема (частота электрон-электронных столкновений  $\sim 10^{14}$  Гц). Затем энергия передается атомной решетке (времена электрон-ионного взаимодействия  $\sim 10$  пс). Таким образом, при использовании фемтосекундных импульсов вся энергия вкладывается в мишень за время  $\sim 10$  пс, при использовании более длинных импульсов - за время импульса. За время  $\sim 10$  пс уже «испаренный» атом, т.е. атом несвязанный с мишенью не может мгновенно оторваться и удалиться от поверхности, и влияет на процессы поглощения и перераспределения энергии, что приводит к перегреву приповерхностного слоя мишени, т.е. к увеличению температуры по сравнению с температурой испарения при атмосферном давлении.

При плотностях энергии порядка  $30 \text{ Дж/см}^2$  и выше скорость абляции выходит практически на постоянный уровень ( $\approx 100 \text{ нм/имп.}$ ). Это происходит из-за пробоя воздуха (порог для 100 фс импульсов составляет  $\sim 10 \text{ Дж/см}^2$ ) и вызванного им нелинейного рассеяния, при котором значительная часть потока лазерной энергии оказывается вне пучка и обеспечивает абляцию поверхности вокруг основного кратера (рис. 3.7в).

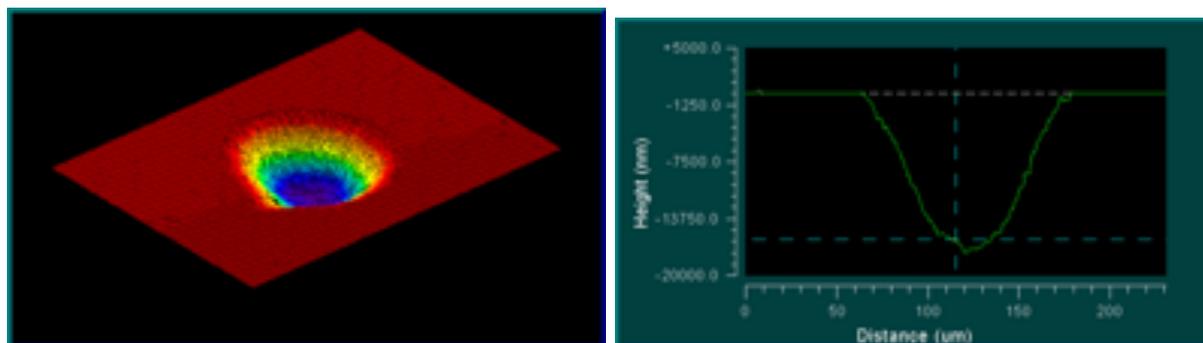
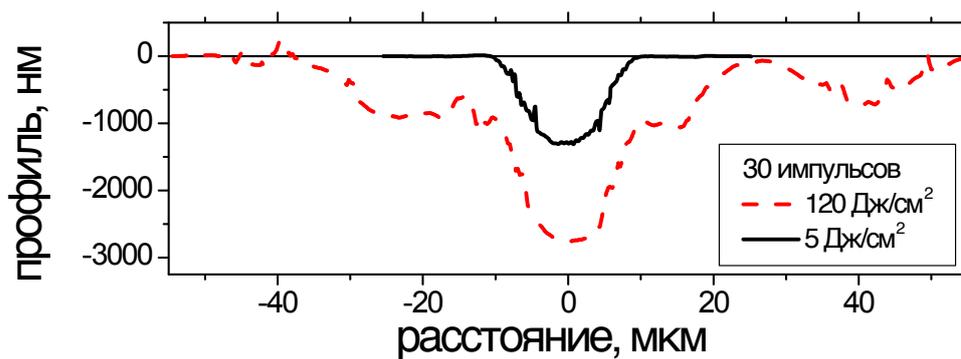


Рисунок 3.6 — Характерный кратер, полученный в результате облучения алмазной поверхности микросекундными импульсами Nd-YAG лазера.



а)

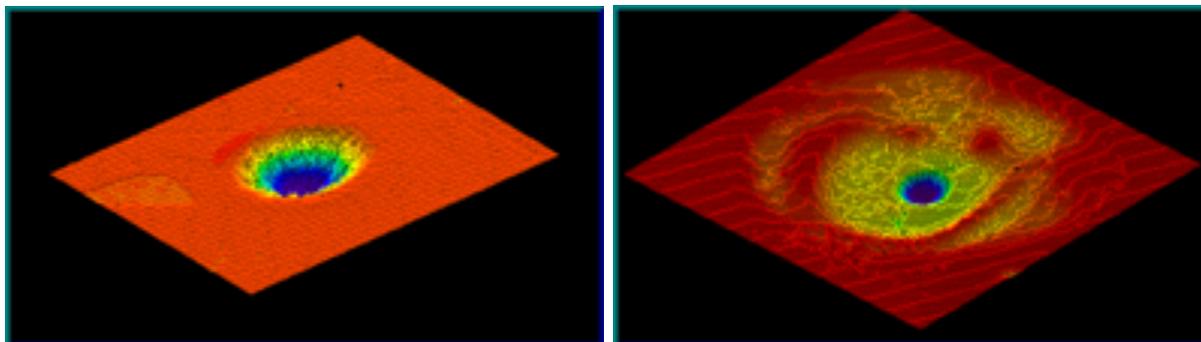
б) 5 Дж/см<sup>2</sup>в) 120 Дж/см<sup>2</sup>

Рисунок 3.7 — Характерный кратер, полученный в результате облучения алмазной поверхности фемтосекундными импульсами Ti:sapp лазера.

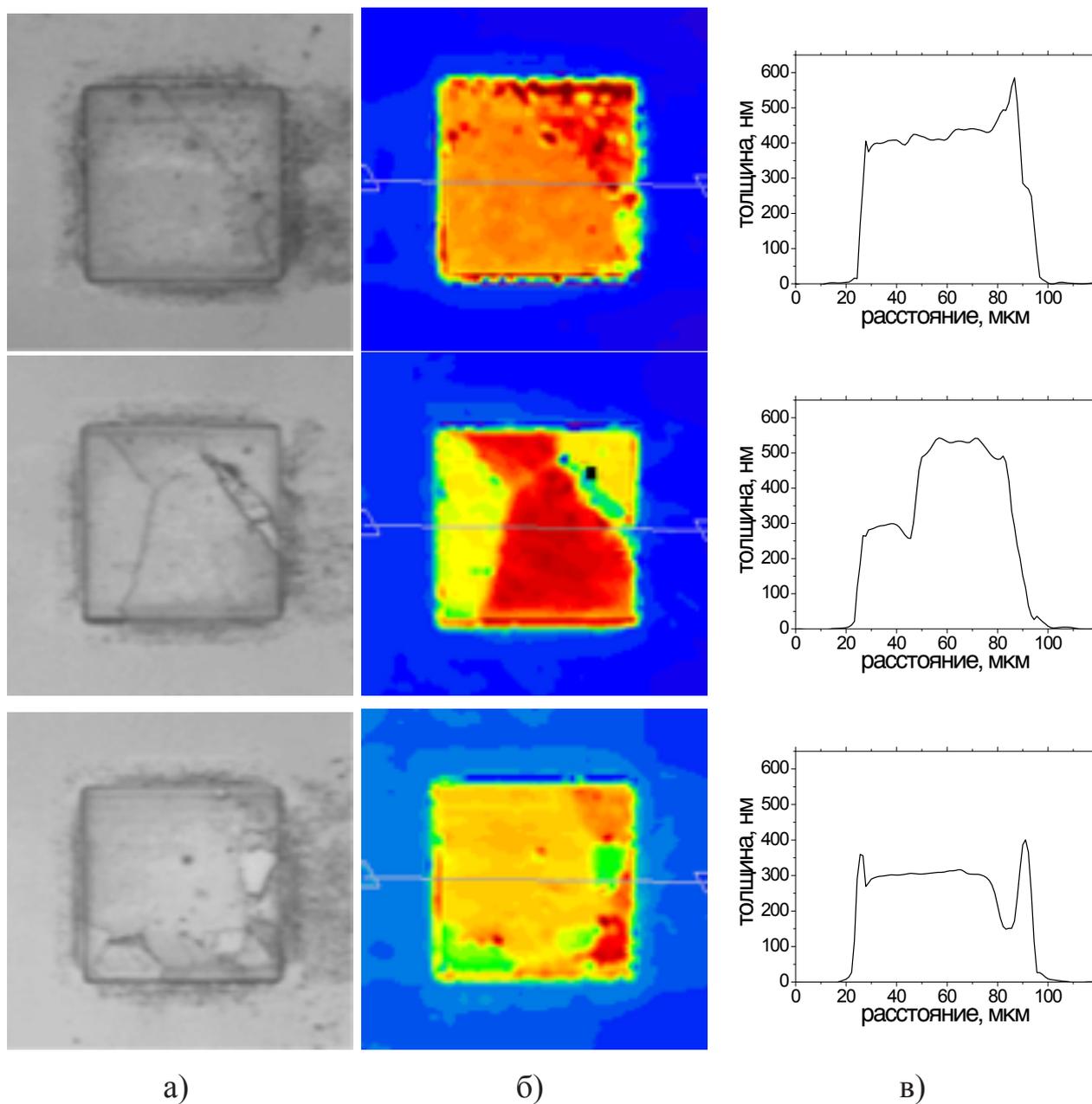
### 3.2 Структура и свойства поверхностного слоя, графитизированного в процессе абляции

На сегодняшний день опубликовано достаточно много работ по изучению электрических [79; 124] и оптических [80; 168] свойств графитизированного слоя на поверхности алмаза, которые представляют существенный интерес, особенно для прикладных задач. В настоящей работе основной акцент сделан на получении практически отсутствующих данных о толщине этого слоя и влиянии на нее параметров лазерного излучения. Эти данные важны, поскольку подтверждают релевантность модели графитового «поршня». Также с точки зрения понимания механизмов графитизации очень важным представляется вопрос о структуре модифицированного слоя. Эта проблема в значительной степени исследована [121; 122; 169] и более подробно будет рассмотрена в разделе 5.1 о графитизации поверхности одиночным интенсивным импульсом.

**Толщина графитизированного слоя на разных кристаллитах поликристаллического алмаза.** Размер алмазного кристаллита составлял  $\sim 50$  мкм, что сопоставимо с размером пятна облучения (Таблица 1). В результате, в зоне воздействия оказывалось несколько различных кристаллитов. Это позволило установить, что толщина графитизированного слоя в одних и тех же условиях облучения постоянна в пределах одного алмазного кристаллита, и, как правило, скачкообразно меняется при переходе от одного кристаллита к другому. Другими словами толщина зависит от кристаллографической ориентации алмазных зерен. Этот факт наглядно проиллюстрирован на рисунке 3.8, на котором показаны изображения нескольких лазерных пятен на поверхности поликристаллической пластины (рис. 3.8а) и соответствующие профили толщины графитизированного слоя (рис. 3.8в).

Можно указать две наиболее вероятные причины таких скачкообразных изменений. Во-первых, существуют вариации оптических и теплофизических свойств модифицированного материала (поглощения, плотности, температуропроводности), которые определяют температурное распределение в приповерхностном слое при лазерном нагреве. Во-вторых, с точки зрения термодинамики, для того чтобы разрушилась отдельная межатомная связь, энергия данного атома вследствие тепловой флуктуации должна превысить некоторый потенциальный

энергетический барьер, созданный его соседями [26; 170]. В работах по «медленной» термической графитизации поверхности алмаза установлено, что высота этого барьера или энергия активации процесса существенно зависит от ориентации поверхности образца по отношению к плоскостям кристалла [171]. Это означает, что даже при одной и той же температуре вероятность отдельного акта графитизации для различных зерен поликристаллического образца разная, а



Эксимерный KrF лазер, 16 Дж/см<sup>2</sup>, 1 импульс.

Рисунок 3.8 — Лазерно-индуцированная модификация различных участков поверхности поликристаллической алмазной пленки: а) изображение поверхности, полученное с помощью оптического микроскопа; б) и в) дву- и одномерные профили толщины графитизованного слоя в пятне облучения.

значит, и толщина графитизованного слоя будет варьироваться от кристаллита к кристаллиту. Выделение зерен с одинаковой кристаллографической ориентацией является сложной задачей. Исходя из этого, при измерении толщины слоя набиралась значительная статистика по поверхности образца.

**Зависимости толщины графитизованного слоя от плотности энергии и количества импульсов.** Первоначальная поверхностная графитизация алмаза, инициируется, как принято считать, поглощением лазерного излучения на присутствующих структурных дефектах и на неалмазных включениях. Возникающий нагрев приводит к образованию относительно однородного слоя нанокристаллического графита на поверхности [72]. Данные, приведенные на рисунке 3.9 показывают, что графитизированный слой образуется в течение одного импульса, и в дальнейшем его толщина не меняется. Следует подчеркнуть, что инициирующий импульс может быть не первым в цуге облучения и обсуждение связанных с этим процессов накопления, представлено в разделе 5.2.

На рисунке 3.10 показаны зависимости толщины  $d_g$  от плотности энергии излучения в зоне воздействия. Значение  $d_g$  было усреднено по большому количеству импульсов и является характерным для установившегося процесса травления. Отметим, что толщина графитоподобного материала составляет при-

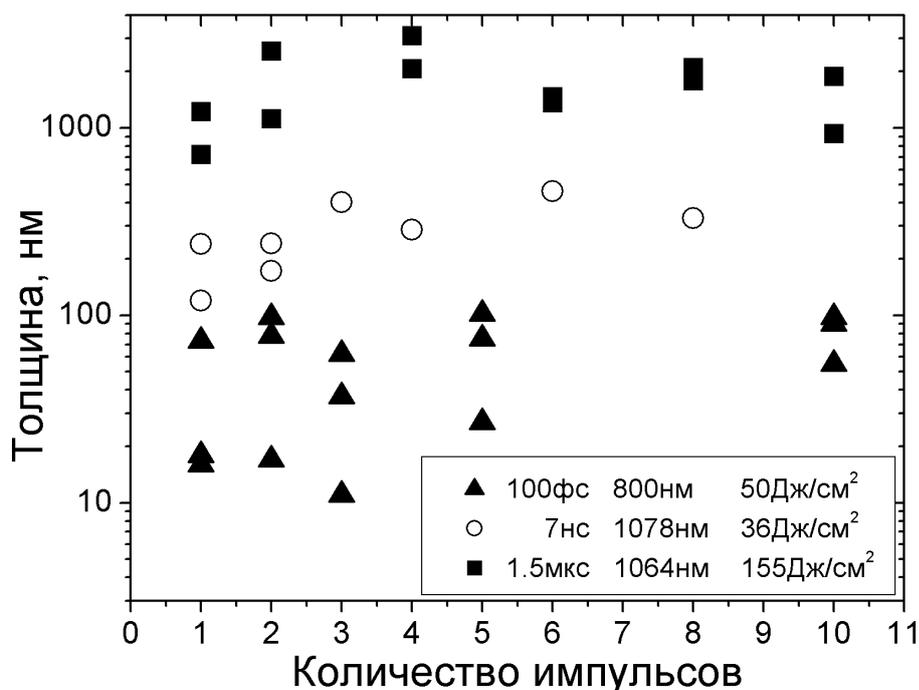
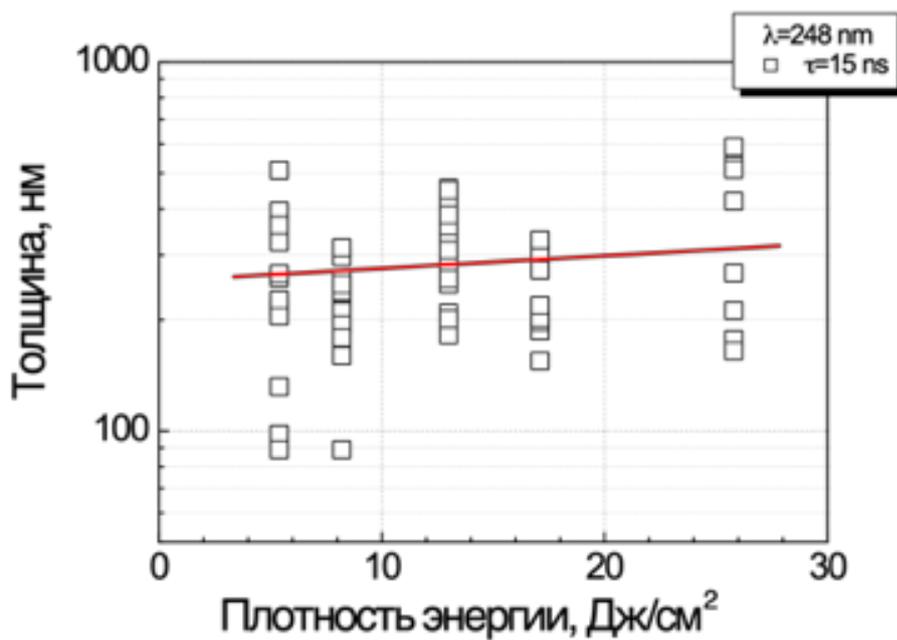
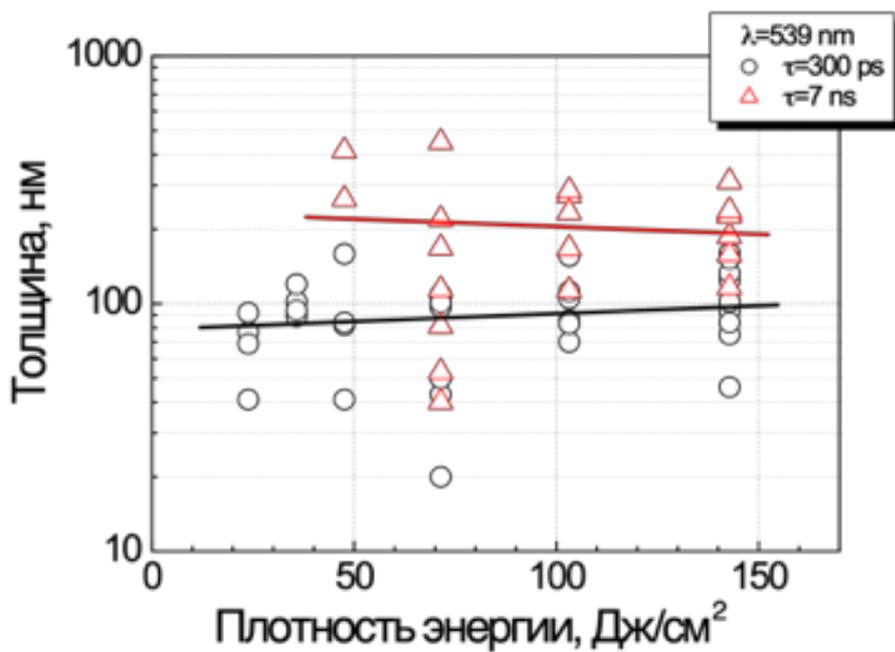


Рисунок 3.9 — Зависимость толщины графитизованного слоя от количества импульсов облучения для фемто-, нано- и микросекундных лазерных систем.



а)



б)

Рисунок 3.10 — Толщина окисленного в воздухе лазерно-индуцированного слоя на алмазной поверхности в зависимости от плотности энергии облучения: (а) эксимерный KrF лазер, (б) Nd-YAP лазер.

близительно 300 нм для импульсов наносекундной длительности. Эта величина существенна и должна учитываться при лазерном микроструктурировании высокой точности.

Анализ представленных данных показывает, что тенденции изменения толщины графитизированного слоя в зависимости от энергии в импульсе очень слабо выражены. Т.е. толщина слоя не зависит от плотности энергии падающего излучения.

**Термостимулированная природа графитизации при многоимпульсной абляции.** Модель графитового «поршня» подразумевает, что после формирования графитизированного слоя происходит продвижение его вглубь мишени при воздействии каждого последующего лазерного импульса. Этот процесс является результатом испарения вещества на поверхности при температуре около 4000К и одновременной перестройки кристаллической структуры углерода на границе графитоподобная – алмазная фазы. При термостимулированном характере процесса толщина модифицированного слоя определяется распределением температуры в приповерхностном слое, а значит, распределением поглощенной энергии и его динамикой. В случае лазерного нагрева распределение температуры от глубины носит простой характер и зависит от коэффициента поглощения графитоподобной фазы  $\alpha_g$ , а также от перераспределения тепла из-за теплопроводности. Для коротких импульсов облучения, когда теплопереносом за время импульса можно пренебречь, определяющую роль играет поглощение.

Зависимость температуры от глубины близка к экспоненциальной (закон Бугера) и толщина графитизированного слоя  $d_g$  удовлетворяет соотношению:

$$d_g \approx \ln(T_s/T_g)/\alpha_g \approx 0.7/\alpha_g \quad (3.4)$$

где  $T_s$  и  $T_g$  – температуры испарения графита и графитизации алмаза.

В случае же длинных импульсов глубину проникновения тепла в объем материала определяет время импульса:

$$d_g \approx \ln(T_s/T_g) \cdot \sqrt{\chi_g \tau} \approx 0.7 \sqrt{\chi_g \tau} \quad (3.5)$$

где  $\chi_g$  - температуропроводность модифицированного слоя,  $\tau$  - длительность импульса.

На рисунках 3.11 и 3.12 представлены экспериментальные результаты и соответствующие оценки толщины графитизированного слоя, полученные из

формул (3.4 - 3.5), в зависимости от длительности импульса и длины волны излучения. Для коэффициента поглощения поверхностного модифицированного слоя и его теплопроводности в расчетах использованы соответствующие величины для поликристаллического графита при температуре 2000К:  $\alpha_g \approx 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  и  $\chi_g \approx 0.08 \text{ см}^2/\text{сек}$  [172]. Корреляция полученных данных и проведенных оценок свидетельствуют о том, что процесс графитизации алмаза мощным лазерным излучением в многоимпульсном режиме имеет термостимулированный характер. Толщина модифицированного слоя при этом определяется глубиной зоны теплового воздействия: при больших длительностях – теплопроводностью графитоподобной фазы, при малых (вплоть до фемтосекундных) – глубиной поглощения излучения в ней. Из рисунка 3.12 видно, что влияние длины волны излучения на толщину слоя незначительно: ее вариации вызваны скорее отличиями длительности импульса лазерных систем. В рамках используемой модели это объясняется практически одинаковым поглощением графита в диапазоне длин волн от 250 до 1100 нм:  $\alpha_g(\lambda) \approx 2 \div 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  для высоко ориентированного пиролитического графита (HOPG) [168; 172]. Исходя из выражения (3.4) можно оценить влияние спектральной зависимости поглощения графита, которое не будет превышать 50 нм, что подтверждает эксперимент (рис. 3.12).

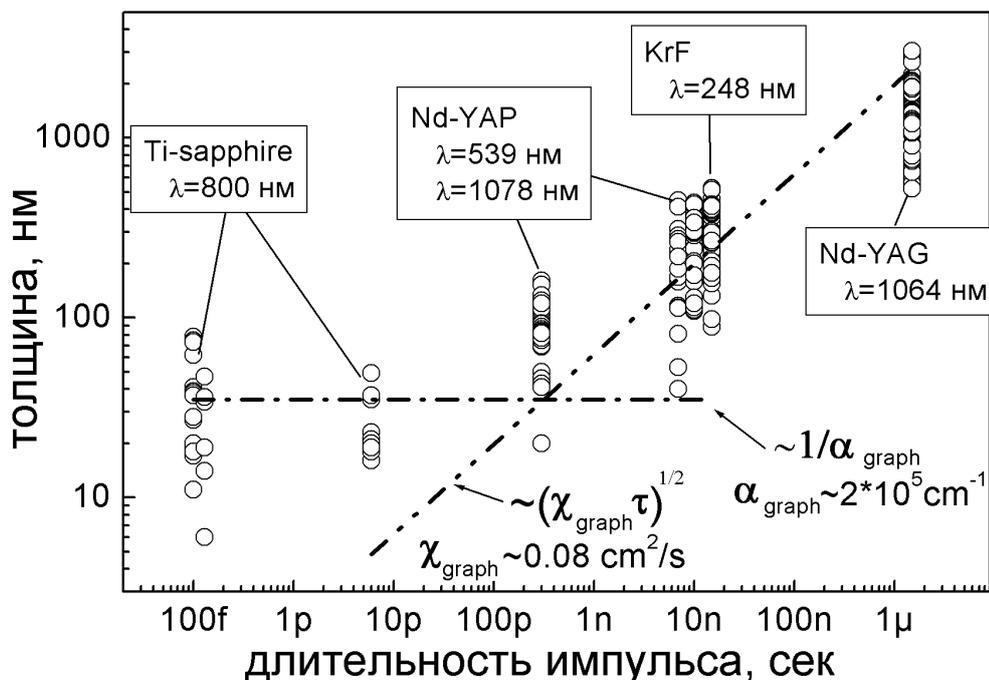


Рисунок 3.11 — Экспериментальные данные и теоретические оценки толщины графитизованного слоя в зависимости от длительности лазерного импульса.

Плотность энергии облучения  $15 \div 150 \text{ Дж}/\text{см}^2$ .

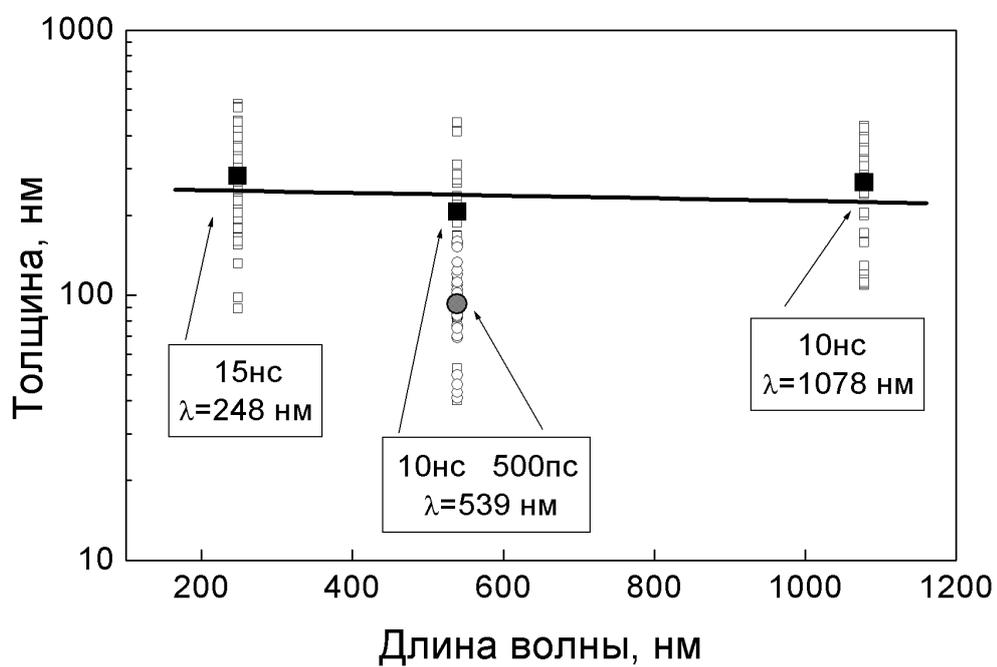


Рисунок 3.12 — Толщина графитизованного слоя в зависимости от длины волны излучения (круги – усреднение экспериментальных значений, треугольники – теоретические оценки). Плотность энергии облучения  $15 \div 150$  Дж/см<sup>2</sup>.

### 3.3 Лазерная абляция как инструмент для микроструктурирования и микропрофилирования алмаза.

Данный раздел посвящен разработке лазерных методов микроструктурирования поверхности алмаза и контроля этого процесса. Одной из решенных с помощью лазерного воздействия прикладных задач является изготовление элементов алмазной оптики, чему посвящена основная часть раздела. Значительное влияние также уделено методам *in situ* контроля лазерного воздействия, которое рассмотрено как для процесса микроструктурирования поверхности, так и для ее шлифовки/профилирования.

Проблема создания элементной базы алмазной оптики лежит сразу в двух развивающихся областях лазерной физики. Во-первых, это - дифракционная оптика для монохромного лазерного излучения, сфера применения которой весьма широка: микроинтерферометры, безабберационные объективы, научная оптика, пространственные фильтры, светоделители и преобразователи пучков и пр. Во-вторых, это обработка сверхтвердых поверхностей. Прямое лазерное рисование – один из наиболее перспективных подходов к микроструктурированию этих материалов, в частности, алмазов. В описываемых экспериментах для формирования заданного рельефа используется УФ эксимерный лазер. Во-первых, из-за высокого поглощения по сравнению с другими лазерами, эксимерные лазеры показывают самый низкий порог травления и одновременно высокие скорости удаления материала. Во вторых, малая длина волны излучения дает возможность реализовать высокое пространственное разрешение. В-третьих, равномерное распределение интенсивности в пучке эксимерного лазера позволяет применять проекционные технологии, следовательно, контролировать форму пятна облучения и распределение интенсивности в нем.

Таким образом, к задаче управления пучками мощных лазерных систем предлагается подойти, конструируя алмазные дифракционные элементы (ДОЭ), микрорельеф которых сначала рассчитывается компьютером, а затем формируется методом селективной лазерной абляции.

**Требования предъявляемые к микроструктурированию алмазной поверхности.** С целью изучения возможности лазерного формирования микрорельефа

алмазных ДОЭ, работающих в средней ИК области ( $\lambda = 10.6$  мкм) была проанализирована четырехуровневая цилиндрическая линза с апертурой  $S = 4 \times 4$  мм<sup>2</sup> и фокусом  $f = 25$  мм [173].

В параксиальном приближении уравнение фазовой функции цилиндрической линзы (рис. 3.13) имеет вид:

$$\varphi(u) = -k \frac{u^2}{2f}, |u| \leq \frac{D}{2} \quad (3.6)$$

где  $k$  - волновое число и  $f$  – фокусное расстояние, а максимальная высота микрорельефа ДОЭ, определяется по формуле

$$h_{max} = \frac{\lambda}{n - 1} \quad (3.7)$$

и имеет в случае показателя преломления  $n = 2.38$  значение  $h_{max} = 7.68$  мкм. Значения ширины зон Френеля линзы можно найти из соотношения

$$u_j = \sqrt{2\lambda f j} \quad (3.8)$$

Число полных зон удовлетворяет соотношению

$$j_0 = \left] \frac{D^2}{8\lambda f} \right[ \quad (3.9)$$

Характерным параметром является ширина  $Z$  самой узкой, периферийной зоны, которая и определяет требования к методу микроструктурирования. Минимальная ширина зоны составляла порядка  $Z = 140$  мкм. Для воспроизведения рельефа в процессе лазерной абляции изначально гладкая фаза аппроксимировалась ступеньками. Например, по 4 уровням, как показано на рисунке 3.13.

Для обработки поверхности алмазных пластин использовалась установка, описанная в Главе 2 (рис. 1.3), которая обеспечивала одновременное управление перемещением образца и освещением алмазной поверхности требуемым числом лазерных импульсов. Отметим, что поскольку высококачественный газофазный алмаз достаточно прозрачен для излучения KrF лазера ( $\lambda = 248$  нм), то начальное поглощение - мало и, следовательно, для инициации процесса графитизации требуется или очень высокая интенсивность излучения или много лазерных импульсов. Для преодоления этой проблемы, на поверхность алмаза наносилась тонкая золотая пленка ( $\approx 5$  нм), которая обеспечивала высокое оптическое поглощение уже в первом лазерном импульсе. После лазерной обработки поверхности графитизованный слой был удален путем отжига в воздухе при температурах ( $500C \div 600C$ ).

**Дифракционная цилиндрическая линза.** Сформированный на одной из поверхностей алмазной пластины рельеф френелевской цилиндрической линзы [173] представлял собой набор параллельных каналов шириной 40 мкм и с различными глубинами. Ширина канала выбиралась из значения ширины минимальной периферийной зоны линзы.

На рисунке 3.14 представлены участки микрорельефа изготовленной алмазной цилиндрической линзы (по результатам электронной микроскопии). Отметим высокое качество исполнения расчетного микрорельефа. Величина среднеквадратичного отклонения глубины сформированного рельефа от требуемого составила порядка  $\delta \approx 10\%$ .

В качестве критерия качества линзы использовалась дифракционная эффективность, понимаемая как доля прошедшей энергии, сосредоточенной в основном максимуме. Компьютерный расчет интенсивности в разных плоскостях фокальной области линзы был выполнен с помощью численных методов, для основной моды  $TEM_{00}$  пучка, освещающего оптический элемент. Реализация

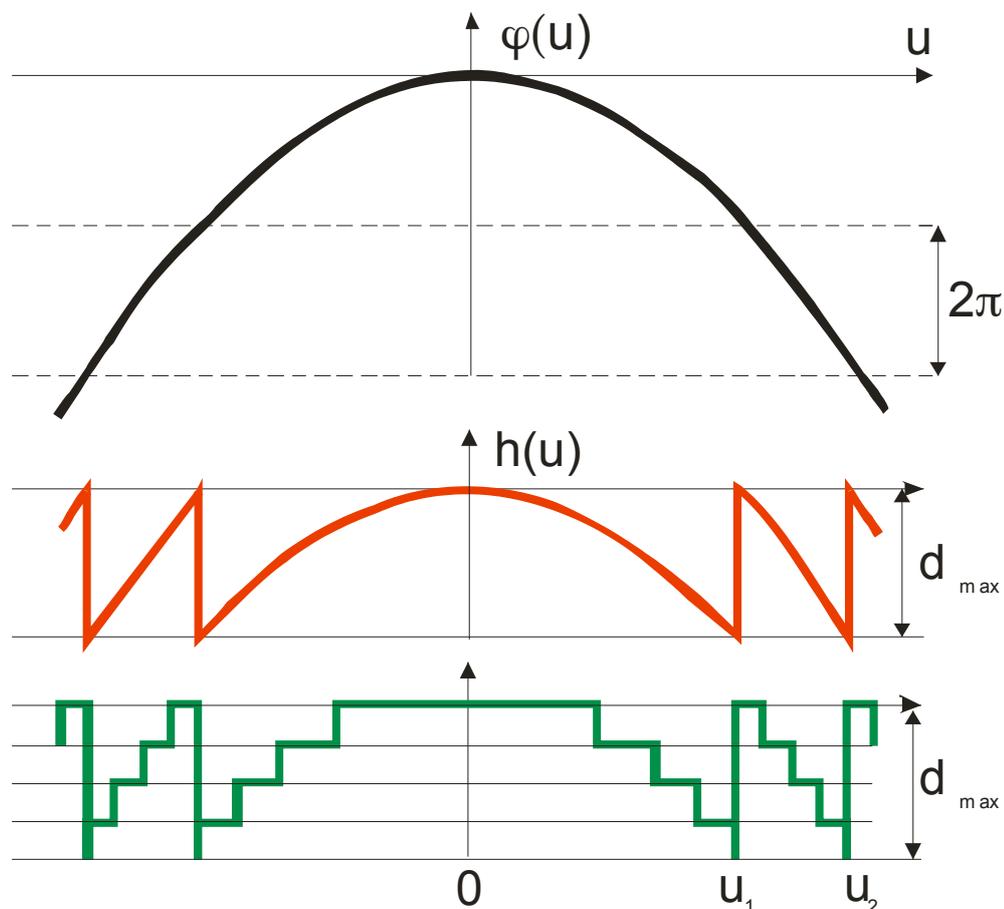


Рисунок 3.13 — Приведение фазовой функции классической линзы к интервалу  $[0, 2\pi)$  и ее ступенчатая аппроксимация.

численного моделирования выполнялась с помощью программного обеспечения по компьютерной оптике “Quick-DOE” (ИСОИ РАН, г.Самара). При тестировании изготовленного ДОЭ использовался непрерывный CO<sub>2</sub> лазер мощностью 20 Вт. Модулированное обтюратором излучение фиксировалось пироприемником. Распределение плотности энергии в поперечном сечении лазерного пучка было гауссовым с радиусом  $\sigma_0 = 1.55$  мм. На рисунке 3.15 (справа) представлен результат взаимодействия пучка CO<sub>2</sub>-лазера с термобумагой, помещенной в фокус изготовленной линзы.

В фокальной области ДОЭ распределение интенсивности  $I(x)$  сохраняет квазигауссов вид (рис. 3.16). Ширина преобразованного пучка  $\sigma_X$  определялась, как половина расстояния по оси X между двумя точками, в которых интенсивность излучения уменьшается в  $e^2$  раз по сравнению с максимальным значением. Увеличение размера преобразованного линзой пучка  $\sigma_X^{exp} = 70.8$  мкм по сравнению с результатом расчета  $\sigma_X^{theor} = 65.8$  мкм обусловлено, по-видимому, несколькими причинами. Во-первых, отклонениями профиля линзы от расчетного и рассеянием излучения на поликристаллической структуре пленки. Во-вторых, наличием в лазерном пучке мод высших порядков с более высокой угловой расходимостью, чем у основной моды. Измеренная дифракционная эффективность ДОЭ составила 78%, и близка к оценке  $79 \div 80\%$ , полученной в ходе вычислительного эксперимента. На рисунке 3.19б представлены зависимости  $\sigma_X^{exp}$  и  $\sigma_X^{theor}$  от

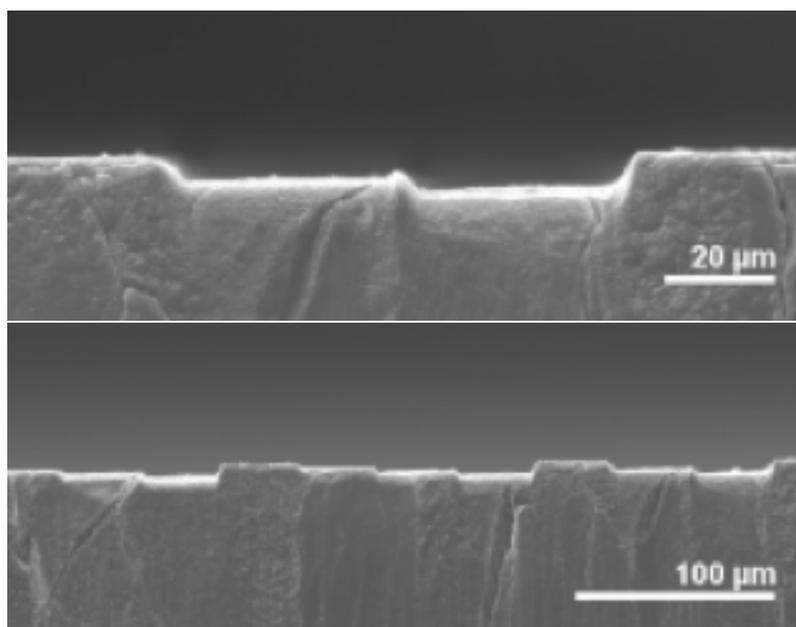


Рисунок 3.14 — Участки микрорельефа изготовленной алмазной цилиндрической линзы.

расстояния до плоскости элемента. Глубина фокуса определялась как расстояние между точками на оптической оси, в которых интенсивность излучения падает в 2 раза по сравнению с максимальной величиной, и составляла  $\Delta f = 5$  мм.

Проведенный на примере изготовления цилиндрической дифракционной линзы анализ технологии лазерного травления дифракционного микрорельефа на базе синтетических алмазных пластин продемонстрировал эффективность и перспективность нового метода. Соответствие полученных характеристик с результатами компьютерного моделирования дает основания утверждать, что лазерная обработка обеспечивает необходимую точность формирования фазового микрорельефа для создания многоуровневых алмазных ДОЭ.

**Дифракционная сферическая линза.** Дифракционная эффективность линзы Френеля весьма существенно зависит от числа уровней квантования, поэтому была поставлена задача исследования возможности синтеза такой линзы с числом уровней квантования более 8. Для реализации линзы Френеля [174] с помощью данной технологии были выбраны параметры, приведенные в Таблице 4:

Расчетный микрорельеф линзы представлен на рисунке 3.17а. Отшлифованный образец алмазной пленки перемещался относительно зоны лазерного воздействия размером  $40 \times 40$  мкм<sup>2</sup>, количество импульсов эксимерного лазера определяло глубину травления. На рисунке 3.17б,в представлены результаты

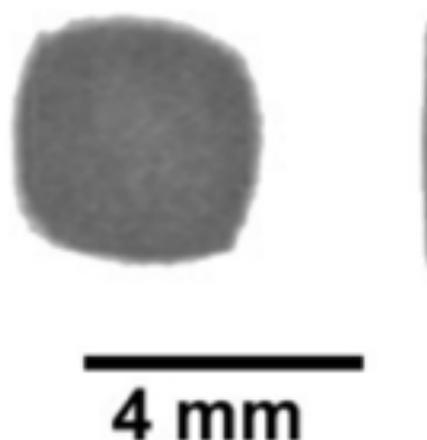


Рисунок 3.15 — Результат взаимодействия пучка  $CO_2$  лазера с мишенью. Слева — результат взаимодействия несфокусированного исходного гауссова пучка, ограниченного квадратной апертурой, справа — в фокусе цилиндрической линзы.

микроскопического исследования участков сформированного микрорельефа. Учитывая субволновый характер погрешностей, которые видны на приведенных фотографиях, можно предположить, что они не приведут к серьезным откло-

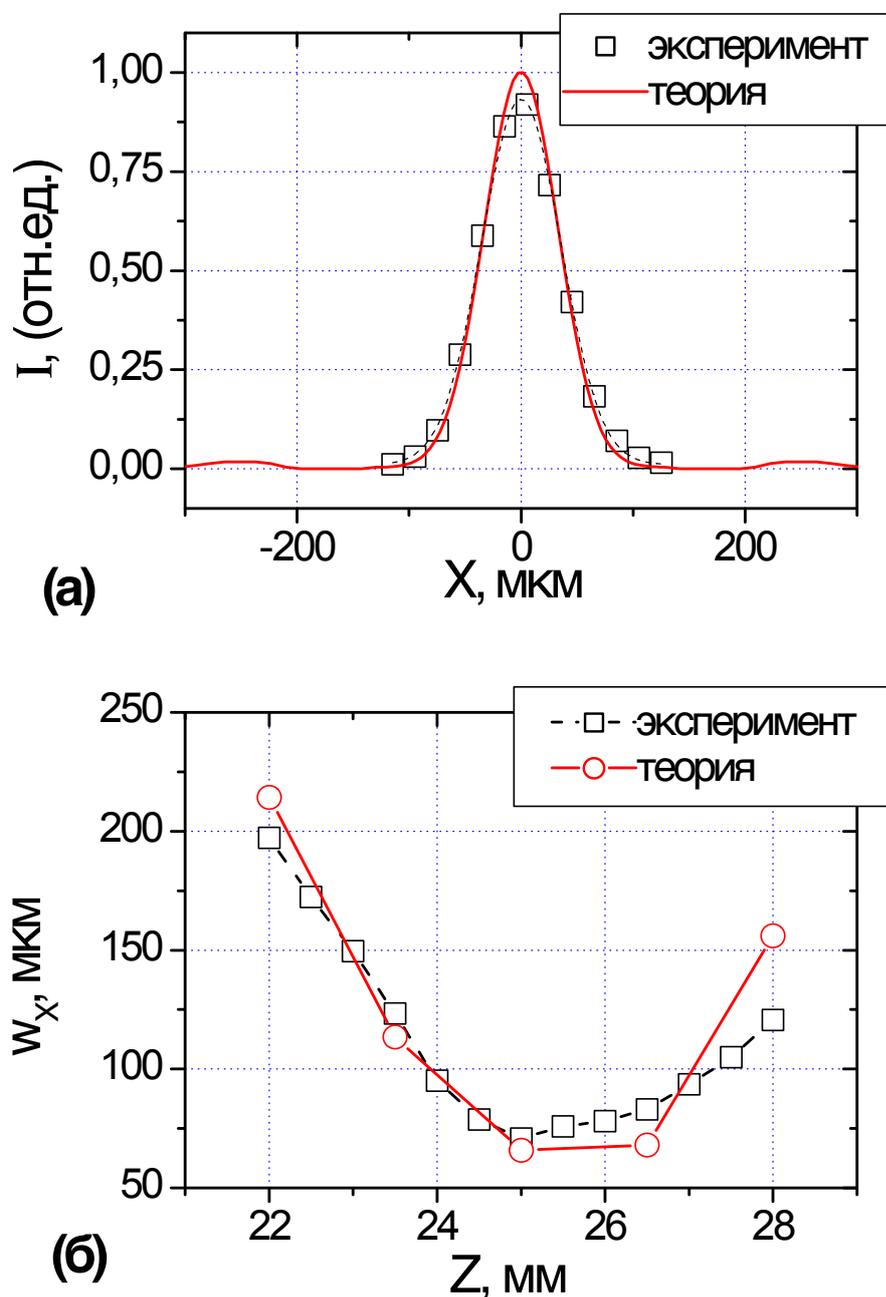


Рисунок 3.16 — Экспериментальные характеристики изготовленного ДООЭ и соответствующие результаты компьютерного моделирования: (а) распределение интенсивности  $I(x)$  излучения  $\text{CO}_2$ -лазера в фокальной плоскости линзы (ось  $X$  — перпендикулярна оси симметрии цилиндрической линзы), (б) зависимость ширины пучка  $\sigma_x$  от расстояния  $Z$  до плоскости элемента. Фокусное расстояние  $f = 25$  мм.

Таблица 4 — Параметры сферической линзы Френеля

Фокусное расстояние, $f$	100 мм
Длина волны, $\lambda$	10.6 мкм
Число уровней квантования, $M$	8
Апертура	$6 \times 6$ мм

нениям в формировании фокального распределения интенсивности, однако могут снизить дифракционную эффективность. На рисунке 3.18 представлены фотографии обработанной алмазной пластины до и после окисления лазерно-графитизированного слоя, а на рисунке 3.19 представлены результаты оптического исследования изготовленной линзы Френеля.

Можно отметить хорошее качество фокусировки излучения с помощью изготовленной линзы Френеля. Интересно, что экспериментально измеренное распределение интенсивности в фокусе ДОЭ совпало не только с результатами компьютерного моделирования, но и с результатами тестирования обычной рефрактивной линзы с тем же фокусным расстоянием. Впоследствии был изготовлен ряд линз Френеля с различными параметрами. На рисунке 3.20 приведены результаты микроинтерферометрического исследования алмазной линзы с фокусным расстоянием 50 мм, одной из изготовленных по заказу фирмы “Power Laser Europe ” (Гент, Бельгия).

**Фокусаторы гауссова пучка.** Весьма привлекательным представляется использование алмазных пленок в качестве материала для изготовления не только выходных окон и дифракционных линз, но и для изготовления элементов с более сложными функциональными свойствами. Данный раздел посвящен синтезу ДОЭ со сложным микрорельефом, предназначенных для формирования заданного двумерного распределения интенсивности в фокальной области. В рамках данной работы проводилось изготовление и экспериментальное исследование двух разных типов алмазных элементов, фокусирующих излучение  $\text{CO}_2$  лазера в двумерные фокальные области [134; 175; 176].

Первый предназначен для фокусировки Гауссова пучка в прямоугольник и рассчитывался с помощью геометрикооптического подхода. Другой элемент предназначен для фокусировки Гауссова пучка в контур квадрата и рассчитывался с

помощью адаптивной итерационной процедуры типа Герчберга-Секстона. Рабочая длина волны в обоих случаях составляла  $\lambda = 10.6$  мкм. Расчет выполнялся для освещающего гауссова пучка с плоской фазой. Расчетные параметры для обоих элементов приведены в Таблице 5.

Размер отсчета в плоскости ДОЭ (соответствующий минимальной области микроструктурирования) составлял  $\Delta u = \Delta v = 40$  мкм (т.е. примерно  $4\lambda$ ). Рассчитанные восьмиуровневые маски элементов приведены на рисунке 3.21. Оба элемента рассчитывались для работы без внешней линзы, т.е. фазовая функция линзы включалась в фазовую функцию элемента на этапе расчета. Качество фокусировки оценивалось с помощью вычисления значения энергетической

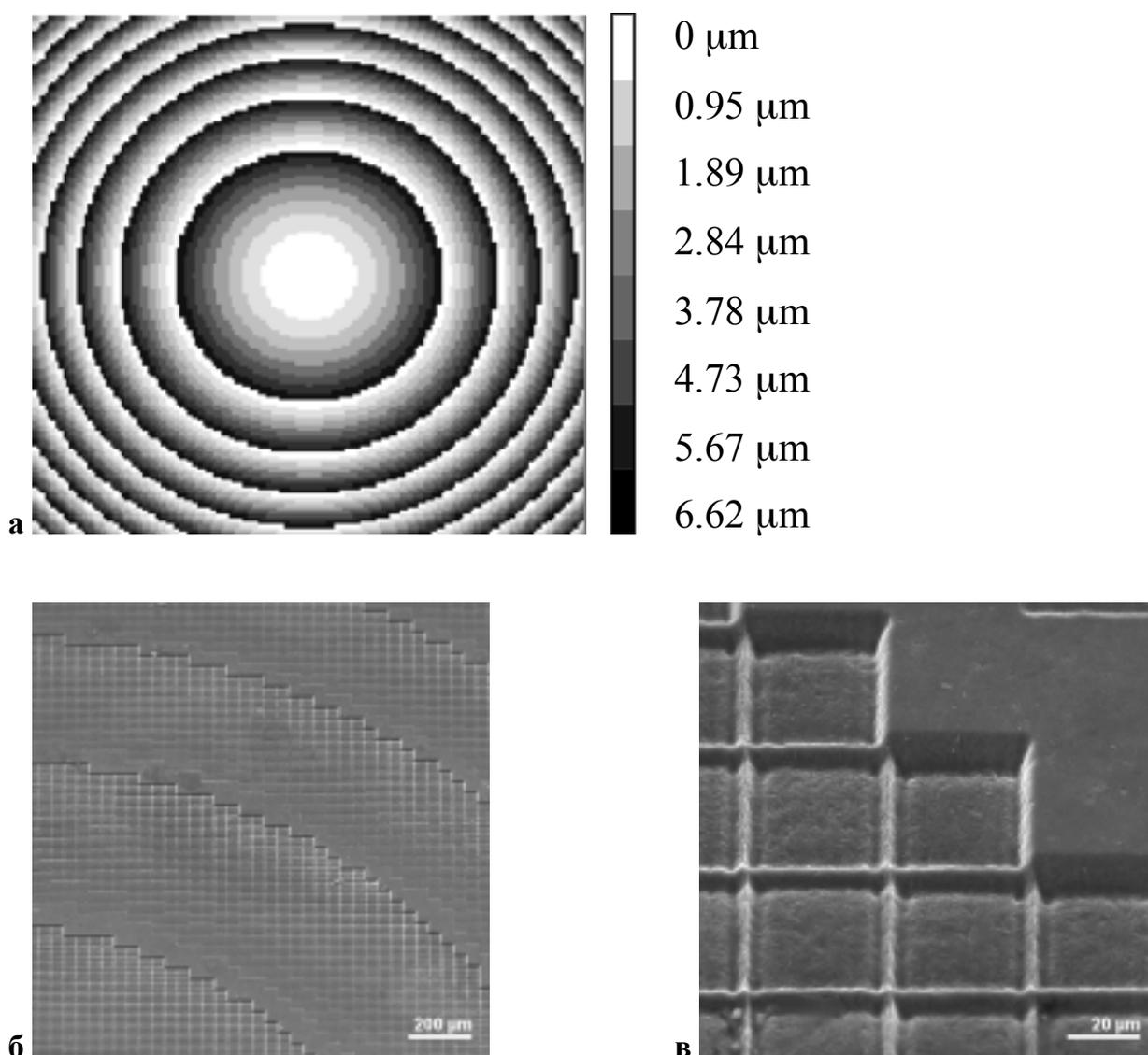
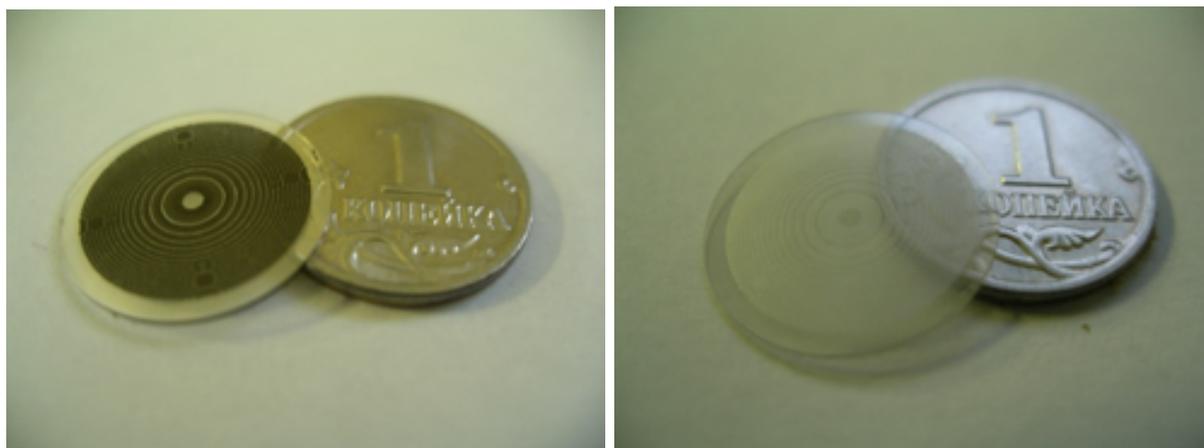


Рисунок 3.17 — Алмазная линза Френеля: (а) - рассчитанный микрорельеф, (б, в) - участки сформированного микрорельефа – по результатам SEM - микроскопии.



а)

б)

Рисунок 3.18 — Алмазная сферическая линза Френеля: (а) до и (б) после удаления графитизированного слоя путем окисления в атмосфере кислорода при температуре 600С.

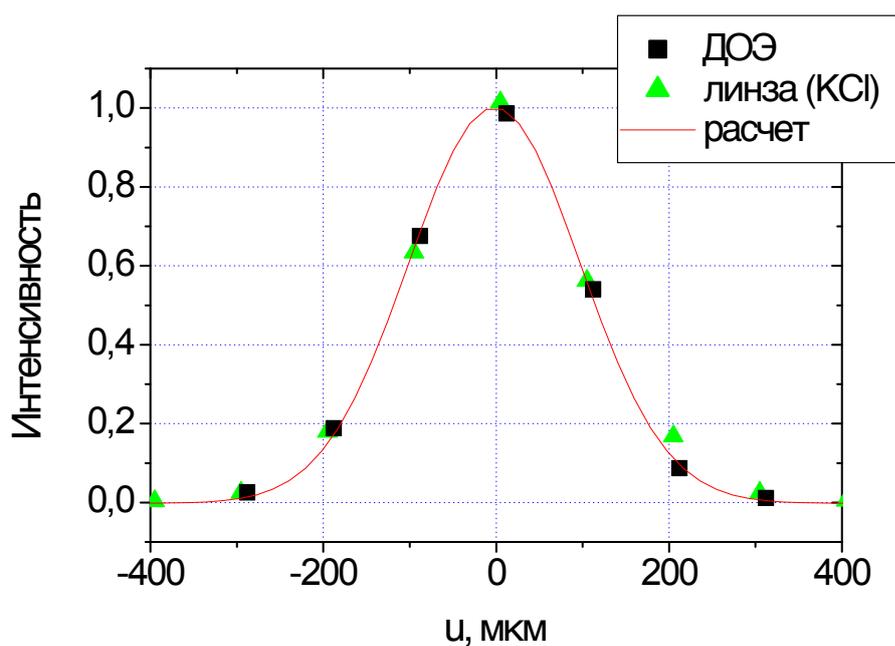


Рисунок 3.19 — Нормированное распределение интенсивности CO<sub>2</sub>-лазера в фокальной плоскости – результат оптического эксперимента с изготовленной алмазной линзой Френеля (квадраты), результат оптического эксперимента с рефрактивной линзой (KCl) с фокусным расстоянием  $f = 100$  мм (треугольники) и результат вычислительного эксперимента для изготовленной дифракционной линзы (жирная линия). В качестве источника излучения использовался CO<sub>2</sub> лазер с радиусом пучка  $w_{las} = 1.55$  мм.

эффективности, характеризующей долю энергии освещающего пучка, сфокусированную в заданную область  $D$ .

На рисунках 3.22 и 3.23 представлены распределения интенсивности, формируемые алмазными ДОО в плоскостях, отстоящих на разные расстояния от ДОО и соответствующие расчетные распределения интенсивности. Сравнение результатов эксперимента с результатами вычислений позволяет сделать вывод о хорошем взаимном соответствии. Были получены следующие экспериментальные оценки энергетической эффективности:  $E=50.5\%$  для фокусатора гауссова пучка в прямоугольник и  $E=38.0\%$  для фокусатора гауссова пучка в контур квадрата, что несколько меньше теоретических оценок, приведенных в Таблице 5.

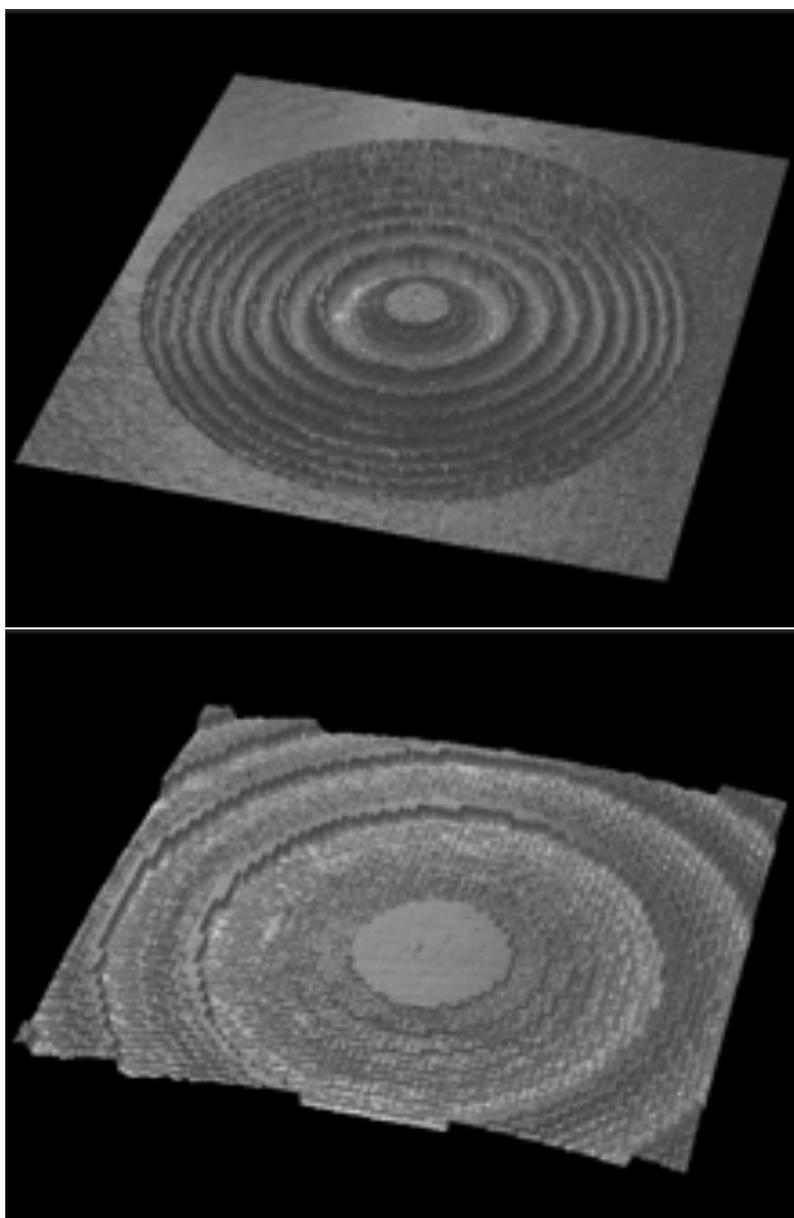


Рисунок 3.20 — Микрорельеф алмазных линз Френеля (по результатам интерференционной микроинтерферометрии).

Таблица 5 — Параметры фокусаторов гауссова пучка

Фокусатор гауссова пучка в	прямоугольник	контур квадрата
Фокусное расстояние, $f$	100 мм	100 мм
Длина волны, $\lambda$	10.6 мкм	10.6 мкм
Число уровней квантования, $M$	8	8
Апертура, $G$	$6.64 \times 6.64$ мм	$6.64 \times 6.64$ мм
Размер пиксела	$40 \times 40$ мкм	$40 \times 40$ мкм
Фокальная область, $D$	$1.75 \times 3.5$ мм	$4.2 \times 4.2 \times 0.4$ мм
Радиус освещающего пучка, $s$	1.85 мм	1.85 мм
Показатель преломления, $n$	2.4	2.4
Макс. высота рельефа, $h_{max}$	7.57 мкм	7.57 мкм
Расчетная эффективность*, $E$	68.7%	51.8%

\* включая потери на френелевское отражение

Разница в расчетных и измеренных значениях энергетической эффективности может быть объяснена рассеянием света, вызванным наличием субволновых погрешностей изготовления.

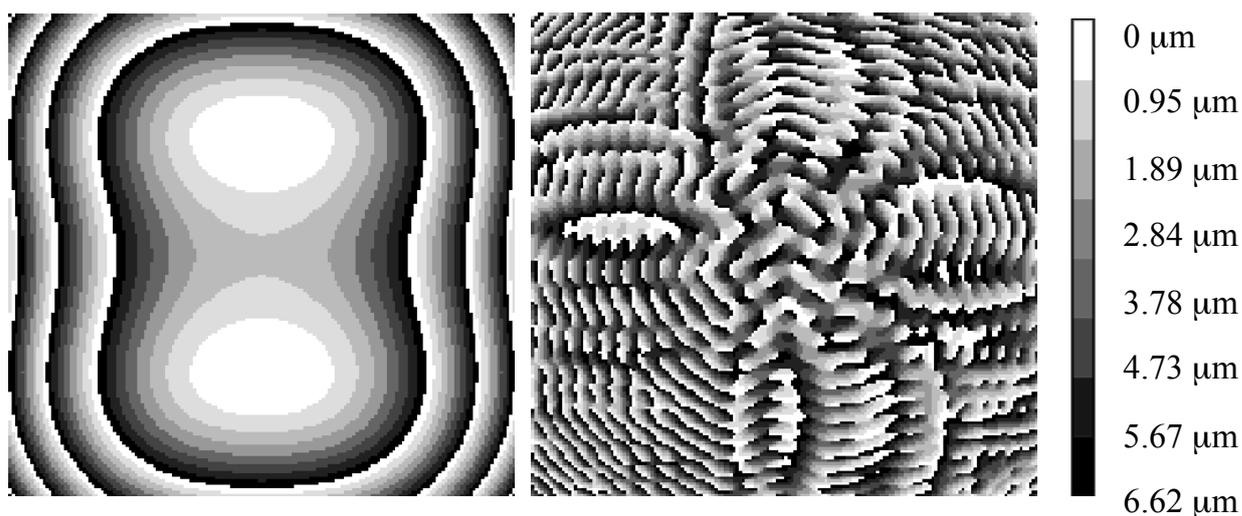


Рисунок 3.21 — Рассчитанная глубина фокусатора гауссова пучка в прямоугольник (слева) и фокусатора гауссова пучка в контур квадрата (справа).

### 3.4 Контроль лазерной обработки поликристаллического алмаза.

Из сказанного в предыдущем разделе следует, что лазер является вполне адекватным инструментом для точной микрообработки больших алмазных пластин. В этой ситуации особенно актуальной становится разработка безконтактных *in situ* методов для контроля формы и рельефа поверхности образца в реальном времени. Ниже продемонстрирован один из возможных подходов для решения этой задачи - использование низкокогерентной интерферометрии, которая позволяет измерять толщину образца параллельно с лазерным воздействием.



Рисунок 3.22 — Измеренное распределение интенсивности, формируемое фокусатором гауссова пучка в прямоугольник в фокальной плоскости (а), соответствующий результат компьютерного моделирования (б).

	Исходный гауссов пучок	$z=90$ мм	$z=100$ мм (фокус)	$z=110$ мм
Эксперимент				
Компьютерное моделирование				

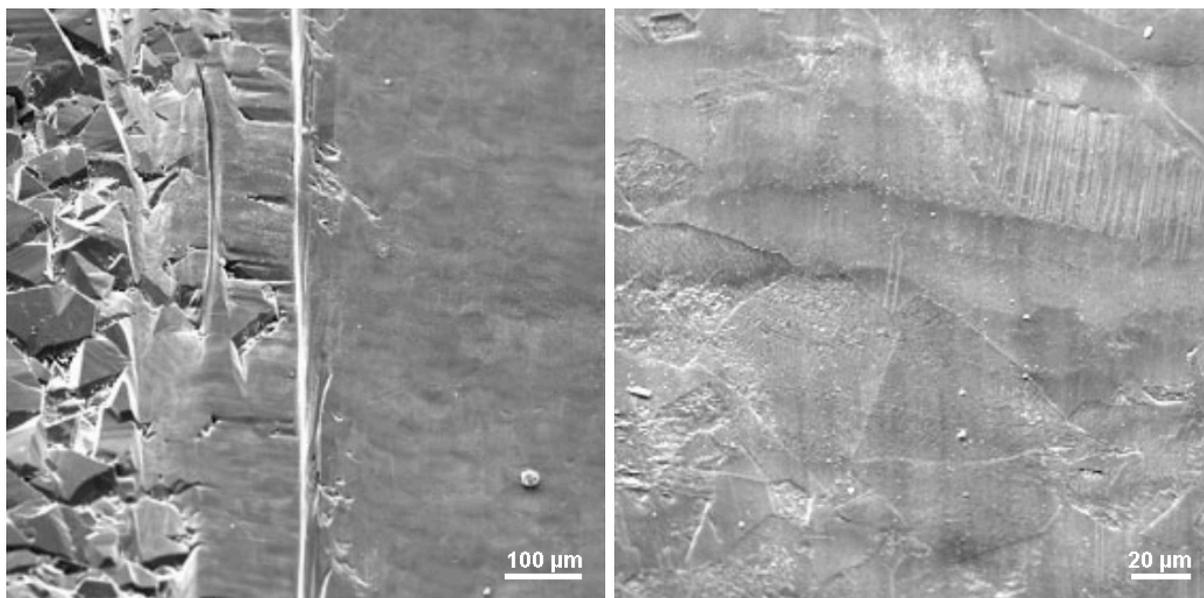
Рисунок 3.23 — Распределение интенсивности, формируемое фокусатором гауссова пучка в контур квадрата на разных расстояниях  $z$  от плоскости элемента: эксперимент и компьютерная симуляция.

Соответствующие эксперименты касались двух конфигураций обработки поликристаллического алмаза: их лазерной шлифовки и лазерного микроструктурирования.

**Контроль лазерной шлифовки алмазных пластин.** Первая конфигурация связана с широкоизвестной технологической проблемой полировки поверхности поликристаллических пластин. Кристалл алмаза, вообще, представляет собой достаточно сложный объект для традиционной механической обработки: его твердость по шкале Мооса составляет 10. Еще более трудо- и ресурсоемкой задачей является полировка поликристаллических пластин, которые содержат кристаллы всех возможных ориентаций. В том числе, грань (111), которая обрабатывается очень плохо и лимитирует скорость полировки всей пластины. Между тем, поликристаллические алмазные пластины обычно имеют значительную шероховатость, которая увеличивается с толщиной образца и, например, при величине последней порядка 1 мм может превышать 100 мкм.

В качестве альтернативы механической обработке, уже в первых работах по лазерной абляции алмаза, была предложена техника лазерной полировки [72]. Было показано, что ее качество существенно зависит от угла падения излучения на поверхность образца: чем более скользящее падение используется, тем меньше остаточная шероховатость. Этот подход позволяет достаточно быстро и значительно уменьшить шероховатость толстых и тонких алмазных пленок. Рисунок 3.24 позволяет сравнить исходную поверхность алмаза (шероховатость  $R_a \approx 3.4 \pm 1.6$  мкм) и его поверхность после лазерной обработки ( $R_a \approx 0.38 \pm 0.10$  мкм). Как видно, качество обработки поверхности значительно уступает механической полировке ( $R_a \sim 1 \div 10$  нм), однако позволяет быстро получать предварительно отшлифованную поверхность, где  $R_a \ll 1$  мкм.

Лазерная шлифовка обладает еще одним преимуществом: на ее основе может быть разработана система микропрофилирования поверхности алмаза, которая подразумевает получение не плоской поверхности, а поверхности с заранее заданным профилем. Для этого, очевидно, необходима система *on-line* измерения профиля поверхности и обратная связь, которая, исходя из результатов измерения, будет управлять лазерным облучением образца. Данный раздел посвящен проблеме контроля толщины алмазных пластин в процессе их шлифовки методом лазерной абляции.

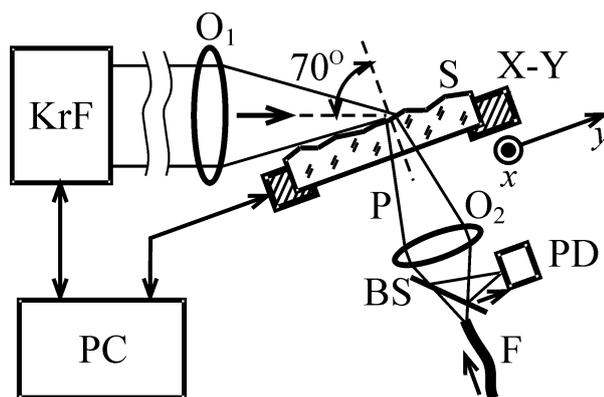


а)

б)

Лазер парах меди, длина волны 510 нм, длительность импульса 20 нс, частота следования импульсов 15 кГц. Двухкратный проход: 1-й этап  $\Theta = 75^\circ$ ,  $F = 6.5 \text{ Дж/см}^2$ ; 2-й этап:  $\Theta = 85^\circ$ ,  $F = 2.2 \text{ Дж/см}^2$ .

Рисунок 3.24 — Лазерная полировка 350 мкм поликристаллической пластины алмаза: (а) сравнительный вид исходной поверхности и поверхности, отполированной лазером и (б) полированная поверхность при большем увеличении.



KrF – эксимерный лазер,  $O_1$  – объектив, S – алмазная пластина, X-Y – 2-х координатная подвижка, PC – управляющий компьютер системы лазерной обработки, F – оптическое волокно от измерительного блока системы контроля толщины, BS – 50% светоделитель,  $O_2$  – объектив, P – зондирующий пучок, PD – фотоприемник

Рисунок 3.25 — Установка для контролируемой лазерной обработки алмазных пластин.

Для воздействия на поверхность алмазных пластин (рис. 3.25) использовался эксимерный KrF лазер ( $\lambda=248$  нм). Энергия лазерного импульса составляла 200 мДж при частоте следования импульсов до 50 Гц и длительности лазерного импульса 20 нс. Для увеличения эффекта выглаживания образец облучался под большим углом к нормали (около  $70^\circ$ ). Пучок эксимерного лазера фокусировался на обрабатываемой поверхности в пятно  $\sim 200 \times 200$  мкм. Алмазная пластина перемещалась посредством управляемого компьютером столика с минимальным шагом 1 мкм. Экспериментальная установка обеспечивала одновременное управление перемещением образца и его облучение требуемым числом лазерных импульсов.

Локальный контроль толщины алмазных пластин осуществлялся с помощью волоконно-оптического низкокогерентного интерферометра (см. раздел 1.3, рис. 1.6). При освещении поверхности пучком с диаметром меньше или порядка характерного размера граней кристаллических зерен, в плоскости фотоприемника наблюдалась картина эллиптических интерференционных полос, образованных

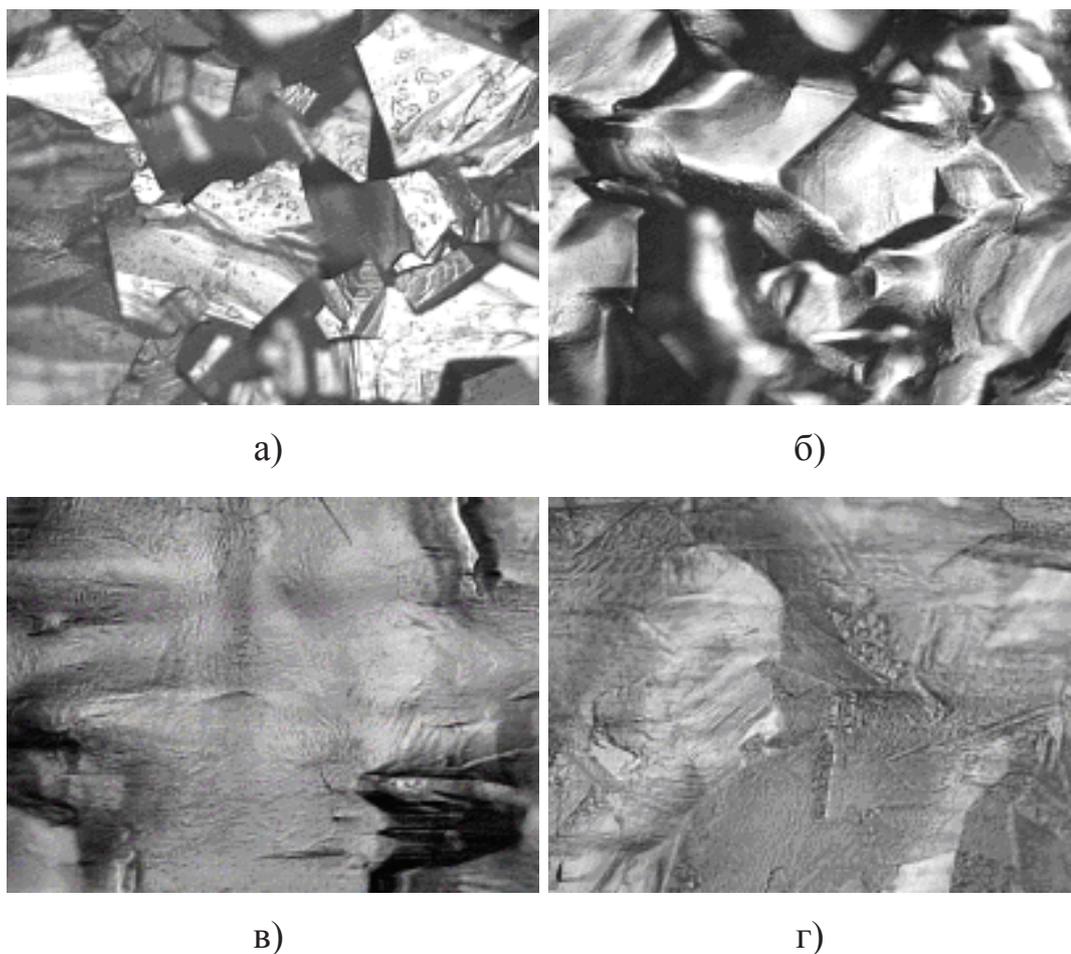


Рисунок 3.26 — Эволюция поверхности алмазной пластины в процессе лазерного выглаживания: а) исходная, б) 1-й, в) 2-й, г) 4-й циклы обработки.

интерференцией пучка, отраженного от гладкой необрабатываемой поверхности, и пучка от освещаемой грани кристаллита на обрабатываемой поверхности. Ширина интерференционных полос уменьшалась с ростом угла между гранью зерна и необрабатываемой поверхностью и увеличением толщины образца  $d$ . Для заданных параметров проекционной системы и минимального отношения сигнал/шум, допускающего измерение толщины с заданной точностью, существует максимальный угол между гранью монокристалла и необрабатываемой поверхностью, при котором толщина образца еще может быть измерена. Таким образом, при зондировании образца интерференционный сигнал наблюдается заведомо не во всех точках образца, однако даже на необработанных пластинах (рис. 3.26а) существуют участки, в которых возможны измерения. После оптимизации проекционной системы доля успешных измерений необработанных пластин составила  $\sim 10\%$ , что достаточно для предварительного определения профиля толщины образца.

В описываемых экспериментах исследовалась динамика роста числа успешных измерений в процессе лазерной обработки, которая уже на начальном этапе приводит к сглаживанию вершин кристаллических зерен, так что поверхность вокруг вершины работает как плоскость параллельная необрабатываемой поверхности. Перемещаясь по заданной программе, образец облучался импульсами эксимерного лазера с повышением энергии лазерного излучения в каждом но-

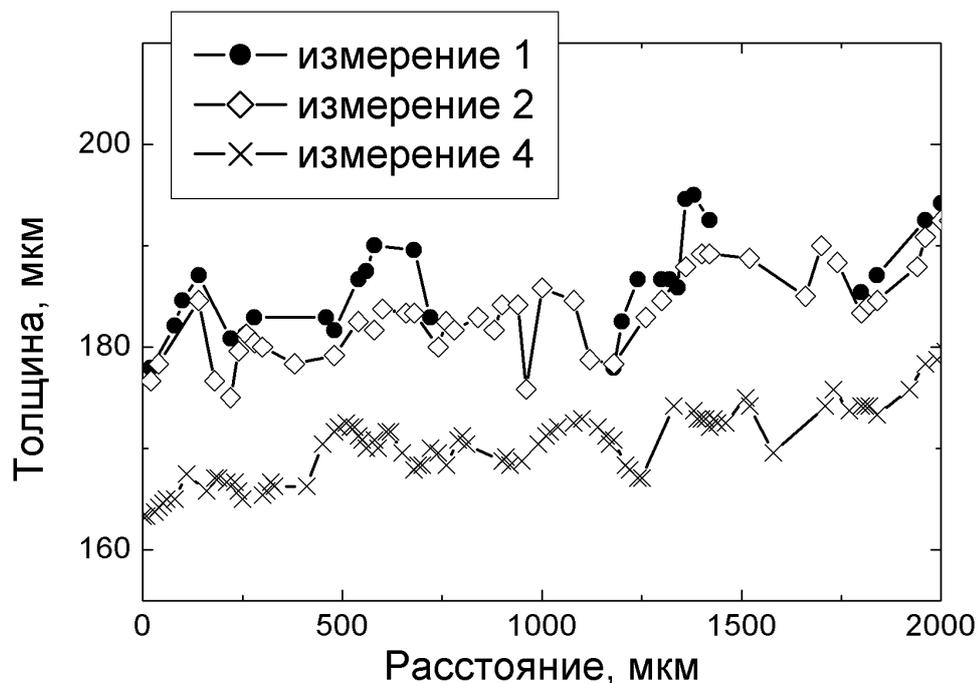


Рисунок 3.27 — Модификация профиля алмазной пластины в ходе нескольких последовательных циклов лазерного выглаживания.

Таблица 6 — Условия лазерной обработки и измерений профиля толщины лазерно модифицированного алмазного образца

Цикл	Энергия в импульсе, мДж	Эффективное количество импульсов облучения	Доля корректных измерений толщины после лазерной обработки
1	60	150	26%
2	140	120	43%
3	200	60	59%
4	290	120	83%

вом цикле обработки. Толщина пластины измерялась в режиме сканирования зондирующего пучка по поверхности образца после каждого цикла лазерного выглаживания. Расстояние между двумя соседними точками на поверхности, в которых проводились измерения, составляло 20 мкм. Условия лазерной обработки пластины и процесса картографирования образца приведены в Таблице 6. В ходе обработки доля успешных измерений толщины выросла с 10% для необработанной пластины до 83% в последнем цикле выглаживания. Динамика выглаживания поверхности и травления алмаза показана на рисунках 3.26 и 3.27. Как видно из полученных результатов (рис. 3.27), используемый образец существенно неоднороден по толщине. Это характерно для периферийных участков исходного алмазного диска, откуда и был вырезан образец.

Для следующего образца было проведено сравнение профилей после лазерного выглаживания, полученных низкокогерентным интерферометром и эталонным инструментом, в качестве которого использовался интерференционный профилометр Zygo NewView 5000 с вертикальным разрешением 1 нм. Толщина пластинки до лазерной обработки составляла 150 мкм. Измерения низкокогерентным интерферометром проводились в режиме сканирования по квадратному растру с шагом 50 мкм. Количество точек образца, в которых интерференционный сигнал оказался достаточно большим для измерения толщины с заданной точностью в 1 мкм, составило 96%. Между профилем толщины рис. 3.28а (волоконный низкокогерентный интерферометр) и картой поверхности рис. 3.28б

(профилометр) наблюдается хорошее соответствие. Так, по данным поверхностной профилометрии максимальный перепад высоты рельефа составляет 14 мкм, а по данным волоконно-оптической интерферометрии – 13 мкм. Толщина материала, удаленного в процессе лазерного выглаживания, составила около 25 мкм.

**Контроль лазерного микроструктурирования алмаза.** Для экспериментов по контролю абляции в режиме микроструктурирования также использовался эксимерный KrF лазер (248 нм, 20 нс). Энергия лазерного импульса составляла 200 мДж при частоте следования импульсов 50 Гц. Пучок эксимерного лазера освещал квадратную маску, изображение которой проецировалось на обрабатываемой поверхности в равномерно освещенное пятно  $40 \times 40$  мкм.

В экспериментах использовались оптически прозрачные пластины алмаза, выращенного с помощью плазмохимического осаждения. Толщина пластин варьировалась в диапазоне  $500 \div 700$  мкм. После двухсторонней механической полировки образцы имели шероховатость поверхностей  $2 \div 3$  нм.

При облучении алмаза с помощью эксимерного KrF лазера энергия импульса составляла 55 мДж, а ее плотность на поверхности образца  $17 \text{ Дж/см}^2$ . При этом в процессе лазерной абляции интерференционный сигнал постепенно уменьшался и после  $\sim 20$  импульсов деградировал так, что вычисление толщины образца в данной точке становилось невозможным. В этот момент облучение останав-

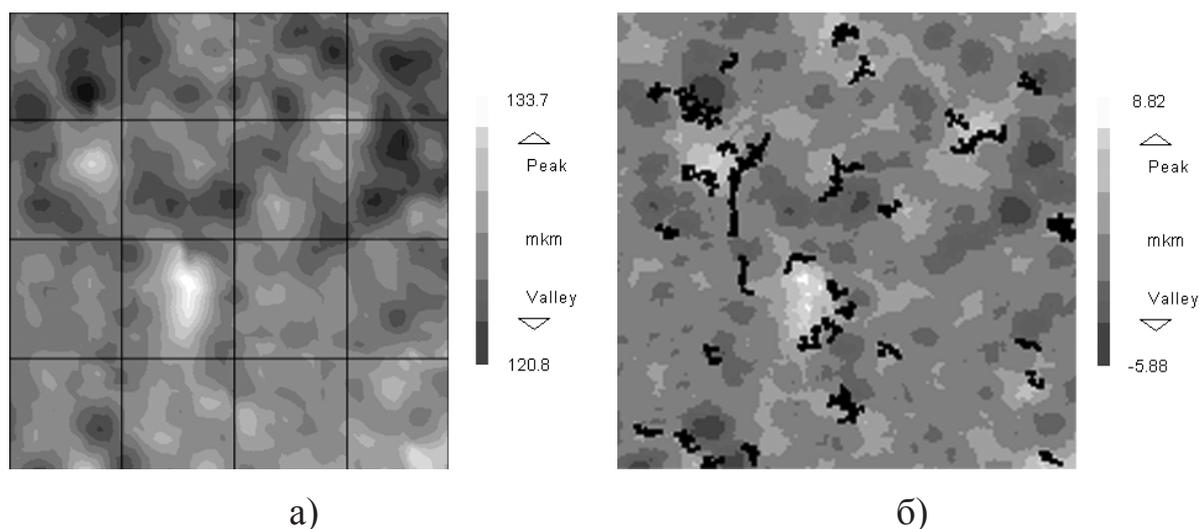


Рисунок 3.28 — Рельеф алмазной поликристаллической пластины после лазерного выглаживания (площадь  $2 \times 2$  мм, шероховатость  $R_a=1.4$  мкм,  $PV=14$  мкм): а) волоконно-оптический низкокогерентный интерферометр, б) интерференционный профилометр NewView 5000, Zygo.

ливалось и глубина кратера измерялась интерференционным микроскопом Zygo NewView 5000.

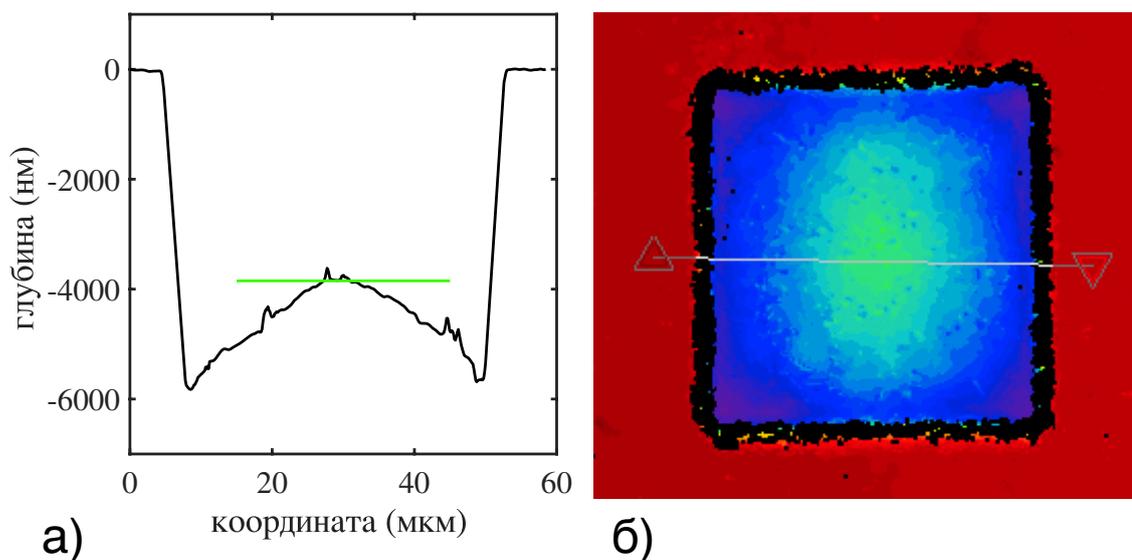


Рисунок 3.29 — Профиль (а) и рельеф (б) поверхности алмазной пластины после лазерного облучения в режиме абляции (черная линия). Зеленая линия указывает значение глубины травления, полученное из результатов измерения толщины образца с помощью низкокогерентной интерферометрии.

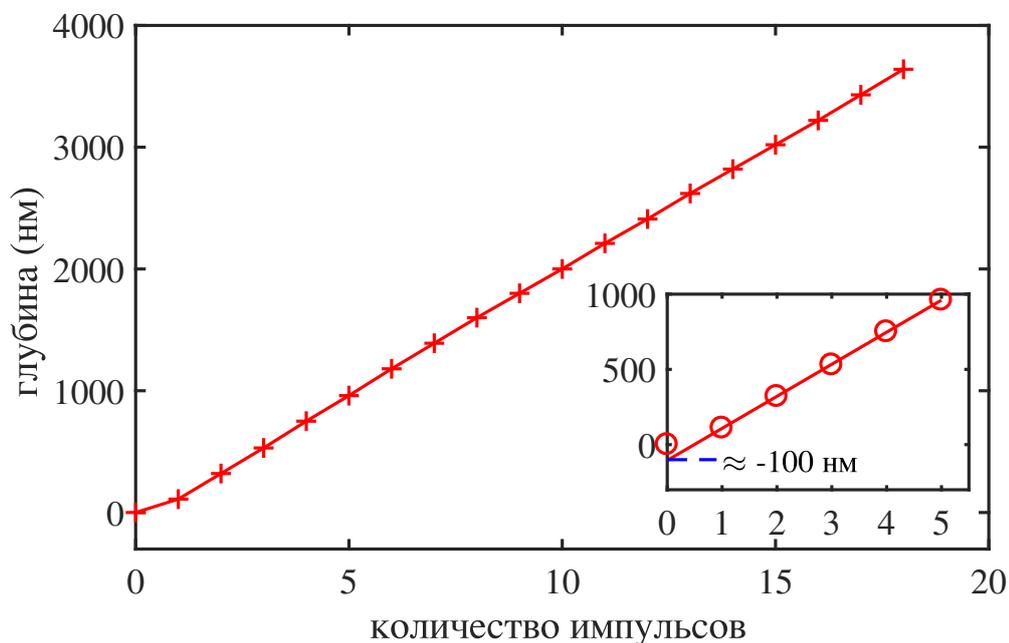


Рисунок 3.30 — Зависимость глубины абляционного кратера от количества импульсов облучения по результатам измерения толщины образца с помощью низкокогерентной интерферометрии. На вставке показана особенность абляции алмаза в первом импульсе цуга.

Характерный рельеф поверхности после лазерного воздействия, приведенный на рисунке 3.29 помогает понять такое поведение. Постепенное уменьшение видности интерференционной картины обусловлено, очевидно, ухудшением условий отражения от дна кратера. Видно, что неплоскостность всего дна кратера достигает почти 2 мкм. Перепад глубины в пределах пятна низкокогерентного излучения меньше и составляет  $\sim 1$  мкм. Однако, даже при 1 мкм неплоскостности сдвиг фазы волнового фронта в отраженном пучке существенно превышает длину волны. Получение при этом адекватных измерений толщины объясняется, если предположить, что вклад в интерференционный сигнал дает преимущественно центральная часть пучка, а "крылья" не попадают в апертуру объектива из-за появления наклона поверхности на дне кратера (рис. 3.29). Это предположение подтверждается тем фактом, что получаемые с помощью тандемной интерферометрии данные очень хорошо согласуются с глубиной рельефа в центральной части кратера (рис. 3.29).

При этом измерения показали строгую линейную зависимость глубины травления от количества импульсов облучения: среднее отклонение измерений от их линейной аппроксимации составило  $\approx 10$  нм (рис. 3.30). Наклон зависимости глубины кратера от количества импульсов определяет среднюю скорость удаления материала в установившемся режиме травления. В рассматриваемых условиях она составила  $210 \pm 10$  нм за импульс, т.е. относительное отклонение скорости абляции алмаза от среднего значения не превышало 5%. Это значение соответствует величине флуктуации энергии отдельного импульса, которая также составляла  $\approx 5\%$ .

Отметим также четкую характерную особенность первого импульса облучения, который создает кратер глубиной заметно меньшей, чем добавляют последующие. В условиях эксперимента разница составила  $\approx 100$  нм (см. вставку на рис. 3.30). Эта особенность связана с отсутствием на поверхности алмаза графитизованного слоя, который формируется именно в первом импульсе. В результате поглощение излучения и соответствующий разогрев материала в первом импульсе существенно меньше, что обуславливает меньшее количество испаренного материала.

### 3.5 Выводы к Главе 3

**Основные результаты исследований, изложенных в данной Главе, заключаются в следующем:**

1. Изучены основные особенности лазерной абляции графитизованной поверхности алмаза в многоимпульсном режиме облучения. Показано, что длительность лазерного импульса играет определяющую роль с точки зрения величины скорости абляции и ее энергетической эффективности. Продемонстрировано, что при увеличении длительности импульса от фемто до микросекунд скорость абляции меняется более, чем на два порядка, при этом энергетическая эффективность воздействия растет. В случае микросекундных импульсов при интенсивностях излучения  $\sim 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> эффективность абляции близка к 100 %, т.е. перегрев вещества, плазменная экранировка и другие каналы неабляционных потерь в этом режиме пренебрежимо малы.
2. Продемонстрировано, что графитизация поверхности, сопровождающая абляцию алмаза, является термостимулированным процессом. В частности, показано, что толщина графитизированного слоя меняется в широких пределах (10 нм ÷ 3 мкм) в зависимости от длительности лазерного импульса. При этом ее величина определяется глубиной зоны теплового воздействия: при больших длительностях – теплопроводностью графитоподобной фазы, при малых (вплоть до фемтосекундных) – глубиной поглощения излучения в ней. Продемонстрировано, что существенное влияние на толщину модифицированного слоя оказывает кристаллографическая ориентация отдельных алмазных кристаллитов.
3. Разработанный метод лазерного травления поверхности алмазных поликристаллических пластин, важным преимуществом которого является возможность плавно варьировать параметры микрорельефа (в первую очередь, глубину) по поверхности образца, позволил впервые поставить задачу синтеза алмазных дифракционных оптических элементов для фокусировки излучения ИК лазеров в сложные двумерные области. Изготовлены и исследованы алмазные элементы для ИК-диапазона, а именно: цилиндрическая, сферические линзы и фокусаторы гауссова пучка ИК лазера в сложные геометрические фигуры (прямоугольник,

контур квадрата). Основные параметры реализованных дифракционных элементов приведены в Таблице 7. Проведенные исследования изготовленных элементов продемонстрировали, что расчетные значения дифракционной эффективности и формирования заданного распределения интенсивности находятся в хорошем соответствии с результатами экспериментов.

4. Проведенные исследования показали возможность применения низкокогерентной оптической интерферометрии для локального бесконтактного измерения оптической толщины моно и поликристаллических пластин алмаза. Показано, что данный метод может быть использован для *on line* контроля лазерного структурирования поверхности в двух режимах абляционного воздействия на алмаз: выглаживания и микроструктурирования поверхности. Создана экспериментальная автоматизированная система, обеспечивающая измерения толщины алмазных пластин в процессе обработки их поверхности излучением эксимерного KrF лазера ( $\lambda=248$  нм). В режиме реального времени достигнута точность контроля глубины воспроизводимого рельефа не хуже 10 нм, что открывает путь к автоматизации процессов лазерного профилирования, микро и наноструктурирования прозрачных сверхтвердых материалов.

Таблица 7 — Параметры реализованных алмазных ДОЭ

	Линза цилиндр.	Линза сфер.	Фокусатор прямоуг.	Фокусатор контур
Длина фокуса, мм	25	50-200	100	100
Кол-во уровней	4	4	8	8
Апертура, мм	4×4	12.8	6.64×6.64	6.64×6.64
Измеренная эффективность*	78%	75%	78%	62%
Рассчитанная эффективность*	81%	95%	98%	75%

\* исключая потери на френелевское отражение

## Глава 4. Режим лазерной наноабляции поверхности алмаза при многоимпульсном воздействии низкой интенсивности

Предыдущая Глава посвящена многоимпульсной абляции алмаза, которая подразумевает, что поверхность образца графитизирована, т.е. на алмазе сформирован неалмазный слой, поглощающий излучение почти также эффективно, как металл. Однако, как оказалось, удалять материал с поверхности алмаза можно не создавая графитоподобный слой на поверхности. В этой Главе описаны эксперименты, которые позволили обнаружить и исследовать основные закономерности процесса лазерной наноабляции алмаза - относительно медленного травления его поверхности в воздушной атмосфере при интенсивностях излучения меньше порогов графитизации и абляции.

### 4.1 Первые наблюдения безграфитизационного лазерного травления алмазной поверхности

**Безграфитизационное лазерно-индуцированное травление поверхности алмаза** впервые наблюдалось при исследованиях лазерного отжига природного монокристалла алмаза Па типа имплантированного легкими ионами [177]. Эксперименты по облучению ионно-имплантированного алмаза наносекундным излучением KrF лазера ( $\lambda = 248$  нм) проводились в воздушной атмосфере при варьировании плотности энергии в диапазоне  $4 \div 20$  Дж/см<sup>2</sup> и числа лазерных импульсов до 300000. В процессе облучения измерялось положение уровня поверхности в зоне облучения. Связано это с тем, что при внесении в алмаз дефектов его массовая плотность уменьшается и на имплантированном участке поверхность приподнимается на несколько десятков нанометров.

Отметим, что лазерный отжиг - заживление привнесенных дефектов происходит при плотности энергии облучения ниже порога графитизации. При этом происходит обратный процесс - плотность увеличивается, что вызывает заметное опускание поверхности образца в зоне облучения. В процессе исследований было обнаружено, что при длительном воздействии поверхность может опуститься ниже уровня исходного (неимплантированного) алмаза [25].

Это наблюдение было интерпретировано как удаление материала с поверхности. Такое медленное травление представляет практический интерес для многих применений алмаза в электронике и фотонике. Например, при разработке точной обработки поверхности алмаза [178] или для решения проблемы лучевой стойкости алмаза в рамановском лазере [69]. Эти соображения инициировали серию экспериментов, в которых для длительного облучения поверхности использовались чистые (без привнесенных дефектов) алмазы, характеризующиеся высокой оптической прозрачностью.

Первые эксперименты были также проведены с наносекундным излучением KrF лазера [24]. После облучения при плотности энергии до  $15 \text{ Дж/см}^2$  графитизация поверхности не наблюдалась. Вместо этого было зафиксировано, что без какой-либо графитизации - необходимого, как считалось, шага для развития абляции, имело место травление поверхности. Скорость удаления углерода с поверхности была чрезвычайно низкой: около  $2 \cdot 10^{-5} \text{ нм/импульс}$ . Процесс лазер-

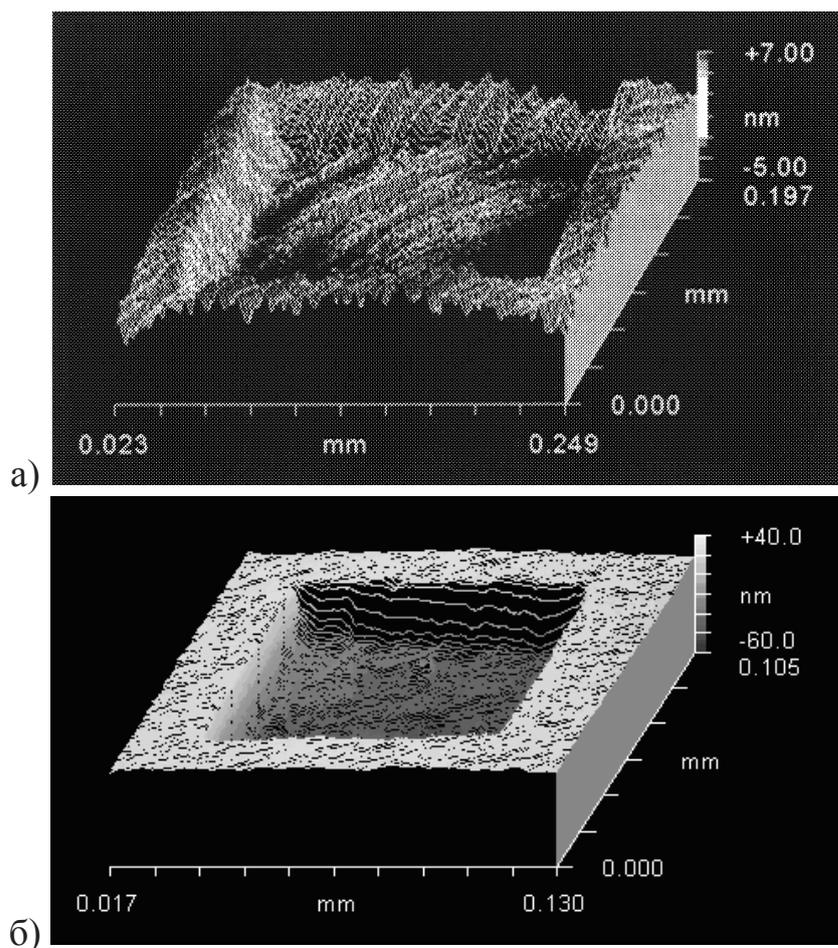


Рисунок 4.1 — Изображения протравленного лазером пятна на поверхности монокристалла алмаза (KrF лазер,  $\lambda = 248 \text{ нм}$ ,  $\tau = 20 \text{ нс}$ ,  $F = 15 \text{ Дж/см}^2$ ): (а)  $3 \cdot 10^5$  импульсов, глубина  $\approx 7 \text{ нм}$ , (б)  $3 \cdot 10^6$  импульсов, глубина  $\approx 70 \text{ нм}$ .

ного травления поверхности алмаза в безграфитизационном режиме был назван «наноабляцией», что отражает экстремально низкие скорости удаления материала. Например, для формирования кратера глубиной 10 нм требуется около 500000 импульсов, т.е. несколько часов (при 50 Гц частоте следования импульсов). На рис. 4.1 показаны кратеры с лазерным травлением глубиной 7 нм и 70 нм, сформированные на поверхности чистого алмаза после воздействия 300000 и 3000000 лазерных импульсов, соответственно.

**Зависимости глубины кратера от количества импульсов** полученные для различных плотностей энергии в пятне облучения приведены на рисунке 4.2. Увеличение энергии облучения ограничивалось развитием традиционной абляции, порог которой составил для используемого образца около  $18 \text{ Дж/см}^2$ . При фиксированной лазерной энергии глубина канала растет линейно с увеличением числа импульсов облучения.

**Зависимость скорости наноабляции от плотности энергии KrF лазера.** Для каждой энергии по наклону соответствующей прямой (рис. 4.2) определялась скорость удаления углерода с поверхности. Соответствующая зависимость (рис. 4.3) показывает, что максимальная скорость наноабляции при комнатной температуре

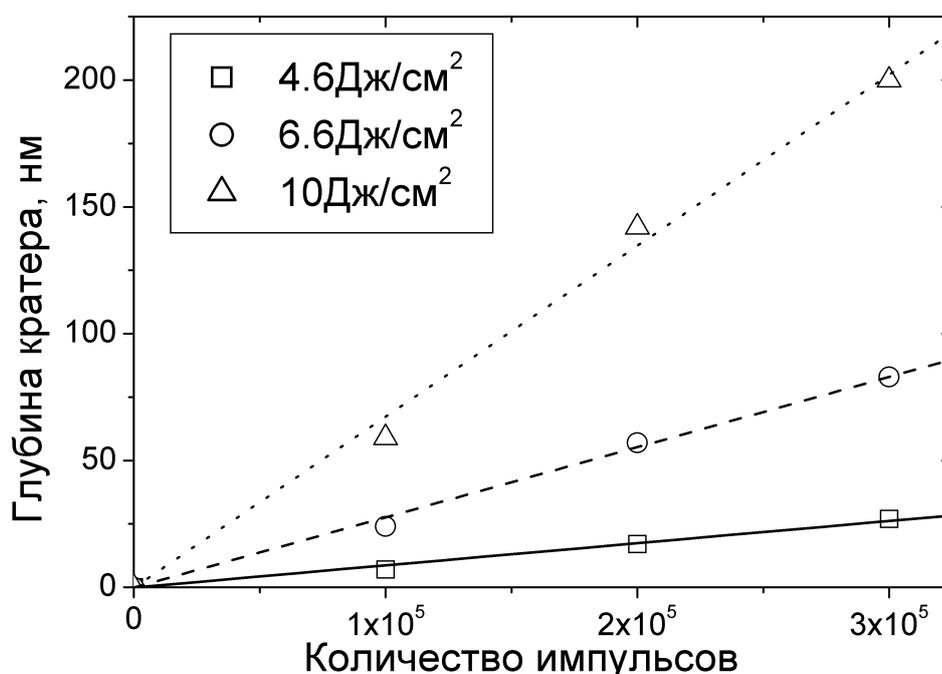


Рисунок 4.2 — Зависимость глубины травления от количества импульсов облучения при разных плотностях энергии в лазерном пятне.

составила около 0.7 нм/1000 импульсов. Минимальная скорость, зафиксированная в первых экспериментах, составила около 0.1 нм/1000 импульсов. Точка на наноабляционной кривой в окрестности 2 Дж/см<sup>2</sup> равняется нулю, что означало, что наличие кратера не было зафиксировано на поверхности, т.е. глубина кратера не превышала 1 нм. Можно гарантировать, что скорость наноабляции в этих условиях меньше  $3 \cdot 10^{-6}$  нм/импульс.

Исходя из этих данных невозможно определить характер наноабляционной кривой. Она может представлять из себя близкую к линейной зависимость с порогом около  $3 \div 4$  Дж/см<sup>2</sup> и описывать термостимулированный пороговый процесс. А может иметь квадратичный характер (соответствующая аппроксимация показана на рисунке 4.3) и описывать фотостимулированный процесс. В последующих экспериментах динамический диапазон энергий облучения был расширен в сторону низких интенсивностей за счет увеличения дозы облучения, что позволило установить характер процесса.

**Влияния лазерного облучения на оптические свойства алмаза** также было изучено в первых работах по наноабляции на монокристаллическом алмазе типа IIa, используя наносекундные УФ импульсы. В этих экспериментах решалось две задачи. Во-первых, нужно было установить не происходит ли в результате на-

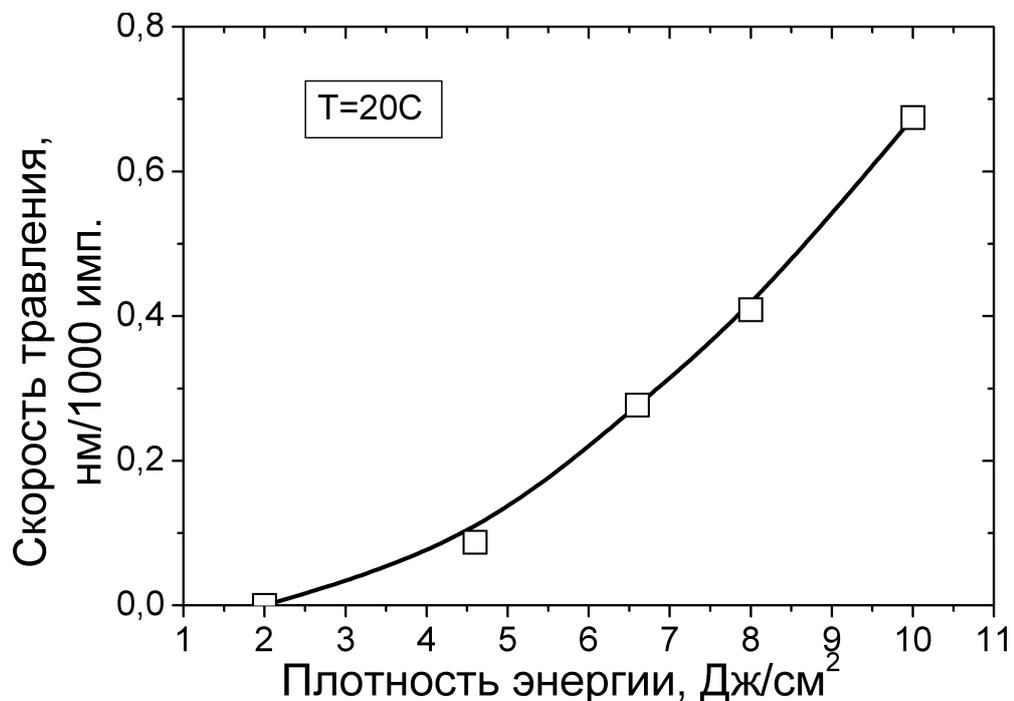


Рисунок 4.3 — Скорость лазерной наноабляции при комнатной температуре в зависимости от плотности энергии облучения.

ноабляции постепенной деградации оптических свойств алмаза. Второй задачей было установить вклад двухфотонного поглощения в процесс диссипации лазерной энергии (подробно см. раздел 2.3).

Было обнаружено, что хотя в течении импульса пропускание излучения падает, однако это падение связано с обратимыми процессами в алмазе и после окончания лазерного импульса пропускание восстанавливалось до исходной величины. Другими словами необратимые изменения в алмазе не происходили.

**Эксперименты по лазерному облучению монокристалла в инертной атмосфере (гелий, аргон)** были проведены в режиме протока. Образец помещался в вакуумную камеру, которая откачивалась с помощью форвакуумного насоса до давлений  $\sim 1$  торр. Затем в камеру напускался инертный газ при давлении несколько превышающем атмосферное. Поток газа через микрощели камеры препятствовал проникновению воздуха к образцу.

Эксперименты по облучению алмаза в этих условиях показали отсутствие или резкое подавление наноабляции. Под «подавлением» имеется в виду, что результаты воздействия были нестабильными: иногда кратер не формировался, иногда формировался на части облучаемой поверхности и его глубина была существенно меньше, чем при облучении в атмосфере.

## 4.2 Наноабляция при низких и сверхнизких давлениях

**Зависимость скорости травления алмаза от давления окружающей среды.** Резкое падение скорости наноабляции, которое наблюдалось при облучении алмаза в потоке гелия [27], показало важность наличия кислорода. Целью описанных ниже экспериментов являлось получить данные о скоростях наноабляции в условиях дефицита атмосферного кислорода.

Зависимость скорости травления алмаза от давления окружающей среды, полученная при облучении поверхности 2-ой гармоникой фемтосекундного Ti:sapp лазера ( $\tau = 120$  фс,  $\lambda = 400$  нм), является существенно немонотонной (рис. 4.4). В области высокого вакуума от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  торр скорость наноабляции ( $r$ ) растет практически линейно с давлением. Однако дальнейшее увеличение давления приводит к резкому падению скорости удаления материала и в диапазоне

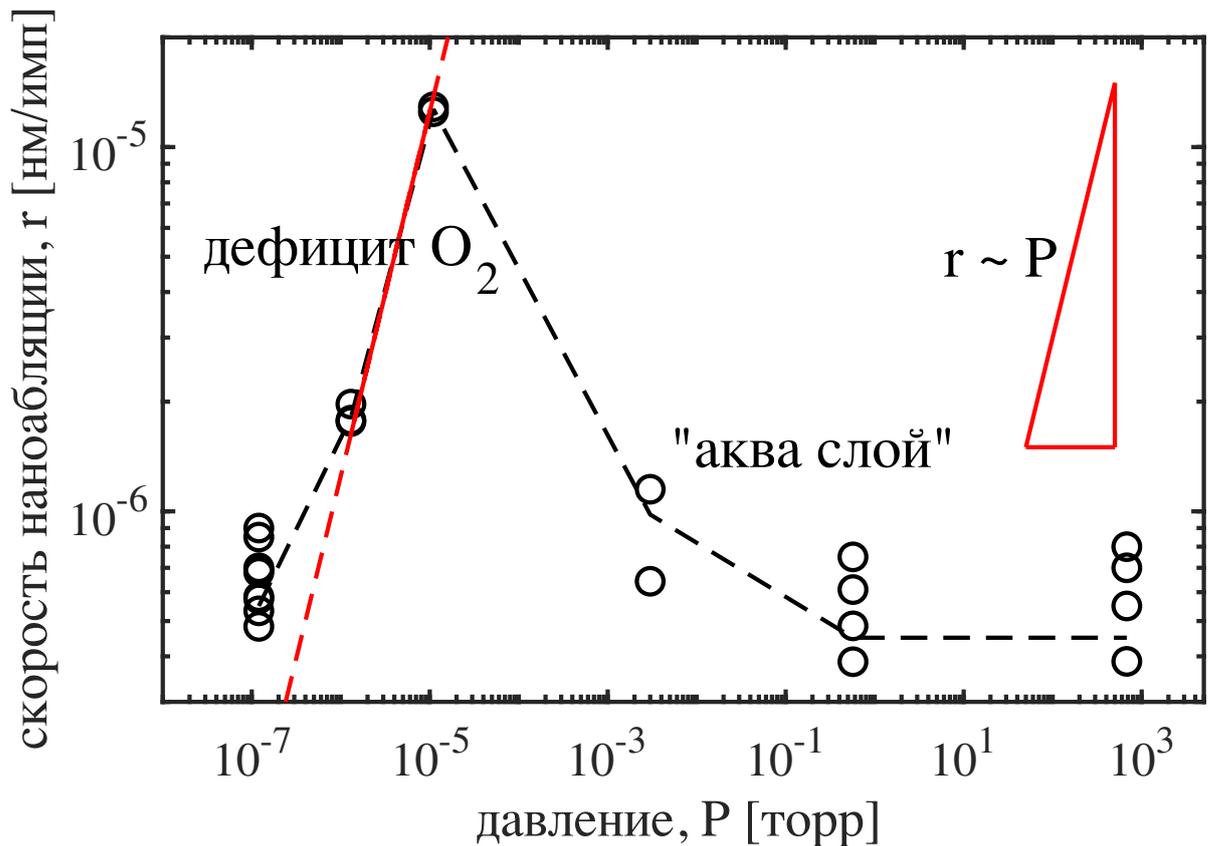


Рисунок 4.4 — Зависимость скорости наноабляции от давления окружающей атмосферы, полученная при облучении алмаза 2-ой гармоникой фемтосекундного Ti-sapp лазера ( $\tau = 120$  фс,  $\lambda = 400$  нм).

от  $10^{-3}$  торр до атмосферного давления данная скорость остается постоянной на уровне значений  $5 \cdot 10^{-7}$  нм/импульс.

Давление окружающей среды влияет также на топологию образующихся в процессе наноабляции кратеров. Это влияние имеет два аспекта, продемонстрированных на рисунке 4.5. Первый заключается в том, что глубины кратеров, полученных при одной дозе облучения отличаются в разы (ср. кратеры, полученные при  $10^{-5}$  торр и при 680 торр). Второй аспект состоит в том, что при низких давлениях (в области линейного роста скорости наноабляции) меняется форма профиля. В диапазоне от атмосферного давления до  $10^{-5}$  торр наноабляционные кратеры имеют профиль близкий к гауссовому, что является следствием гауссового распределения интенсивности в лазерном пучке. Однако, при давлении  $10^{-6}$  торр дно кратера заметно уплощается, а при  $10^{-7}$  торр в центре кратера появляется возвышенность. Другими словами при низких давлениях скорость наноабляции в центре зоны облучения существенно ниже, чем на ее периферии, несмотря на то, что интенсивность излучения в центре выше.

**Наноабляция в условиях дефицита кислорода.** Нелинейное поведение скорости наноабляции от давления окружающей атмосферы соответствует фотохимическому механизму окисления поверхности, а ее особенности определяются в основном процессами адсорбции и десорбции кислорода и воды на алмазе. Ключевым режимом для этого заключения является режим травления при давлениях ниже  $10^{-5}$  торр. Наблюдаемый в этом режиме, близкий к линейному рост скорости удаления материала с ростом давления ( $r \sim P$ ) позволяет исключить испарительный механизм удаления вещества и приводит к выводу о том, что наноабляция является фотостимулированной реакцией окисления алмаза.

Действительно, в общем случае скорость химической реакции определяется вероятностью ее единичного акта и концентрациями реагентов. Вероятность единичного акта окисления в нашем случае определяется не только температурой в зоне реакции, но и интенсивностью лазерного воздействия (см. раздел 4.4). Если зафиксировать эти условия, то скорость травления будет пропорциональна количеству реагентов. Количество углерода, очевидно, постоянно и равняется количеству атомов верхнего монослоя. Количество второго реагента, как показывает эксперимент, пропорционально давлению окружающей атмосферы. Таким образом, второй реагент является одним из компонентов атмосферного воздуха.

Как известно, наиболее химически активным элементом в воздухе является кислород, который, взаимодействуя со множеством веществ, способен соединяться с ними, приводя к образованию различных окислов. При этом окислы углерода ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) являются летучими веществами, т.е. при их образовании на поверхности алмаза они улетают, формируя кратер, а не приводят к появлению пленки.

Таким образом, механизм фотостимулированного окисления позволяет непротиворечиво объяснить кинетику наноабляции в области давлений ниже  $10^{-5}$  торр. В этом диапазоне основным фактором, влияющим на скорость удаления материала, оказывается дефицит атмосферного кислорода, который выступает в роли окислительного реагента. Сравнивая скорости наноабляции и скорости подвода кислорода к зоне воздействия можно сделать определенные выводы об эффективности фотопроцесса окисления алмаза.

Считая, что основным источником необходимого кислорода является окружающая атмосфера, исходя из молекулярно-кинетической теории газов, можно оценить максимальное количество кислорода на поверхности. Плотность потока ( $J$ ) частиц молекулярного кислорода из газовой фазы составляет:

$$J = P / \sqrt{2\pi k_B \cdot T \cdot m}$$

где  $P$  - давление,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура,  $m$  - масса молекулы. Из этого выражения следует, что за время между лазерными импульсами (1 мс) на поверхности может сформироваться один атомный слой (плотность частиц  $\approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) при давлении порядка  $P_m \sim 10^{-3}$  торр. При давлении  $P_m \sim 10^{-5}$  торр (верхняя граница кислородного дефицита) за время между импульсами на поверхность прилетает  $\sim 10^{-2}$  слоя. Удаляется в этих условиях (рис. 4.4) около  $10^{-5}$  нм/имп., что соответствует  $\sim 10^{-4}$  слоя. Таким образом, количество окисленных атомов углерода составляет  $\sim 1\%$  от молекул кислорода прилетевших из атмосферы в зону реакции. Возможных причин такого соотношения две. Во-первых, не каждая молекула, ударившаяся об поверхность, адсорбируется на ней надолго. Существует обратный поток молекулярного кислорода, возникающий в результате десорбции. Во-вторых, даже если все молекулы кислорода прилипают к поверхности, вероятность единичного акта окисления, очевидно, меньше 1.

Также следует отметить, что при давлении  $10^{-7}$  торр скорость наноабляции заметно выше прогнозируемого линейным законом значения (линейная аппроксимация обозначена на рис. 4.4 пунктирной линией). Данное отклонение можно было бы списать на экспериментальную ошибку, однако, оно проявляется также в специфических искажениях профиля кратера, описанных выше. Эти искажения можно объяснить, если предположить, что в условиях дефицита атмосферного кислорода становится важным дополнительный механизм, через который кислород может поступать в область лазерного воздействия, а именно, поверхностная диффузия адсорбированного на алмазе кислорода.

Действительно, дефицит кислорода в зоне лазерного воздействия должен быть выше, чем вне ее, поскольку в зоне воздействия кислород расходуется на окисление алмаза. К тому же, лазерный нагрев приводит к более эффективной десорбции кислорода. В результате в зоне лазерного воздействия возникает градиент поверхностной концентрации кислорода: его количество в центре лазерного пятна оказывается существенно ниже, чем на периферии.

Эта модель, во-первых, объясняет уплощение дна кратера и даже его приподнятые по сравнению с периферийными областями кратера (рис. 4.5). Во-вторых, она позволяет понять отклонение в большую сторону от линейной зависимости скорости наноабляции. Этот эффект обусловлен поверхностной диффузией адсорбированных молекул кислорода в направлении, противоположном

градиенту их концентрации, т.е. к центру лазерного пятна. В результате в центре кратера (и тем более на периферии) накапливается существенно больше кислорода, чем адсорбировалось там из газовой фазы, что приводит к увеличению скорости наноабляции.

**Эффект подавления наноабляции при повышенных давлениях.** Выше было показано, что соотношение количества окисленных атомов углерода и молекул кислорода прилетевших из атмосферы составляет  $\sim 1\%$  в режиме дефицита кислорода. Это соотношение резко падает при увеличении давления до величины  $\sim 10^{-3}$  торр. Причем, это падение происходит не только за счет увеличения количества кислорода, достигающего поверхности за время между импульсами, но и за счет резкого ( $\sim 20$  раз) падения скорости наноабляции (рис. 4.4). При более высоких давлениях (вплоть до атмосферного) скорость удаления материала не меняется и соответствует величине  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  нм/имп.

Наблюдаемое падение не может быть объяснено только с учетом кинетики адсорбции/десорбции кислорода, описываемой вышеизложенной моделью. В ее рамках можно было бы ожидать насыщение скорости роста наноабляции при

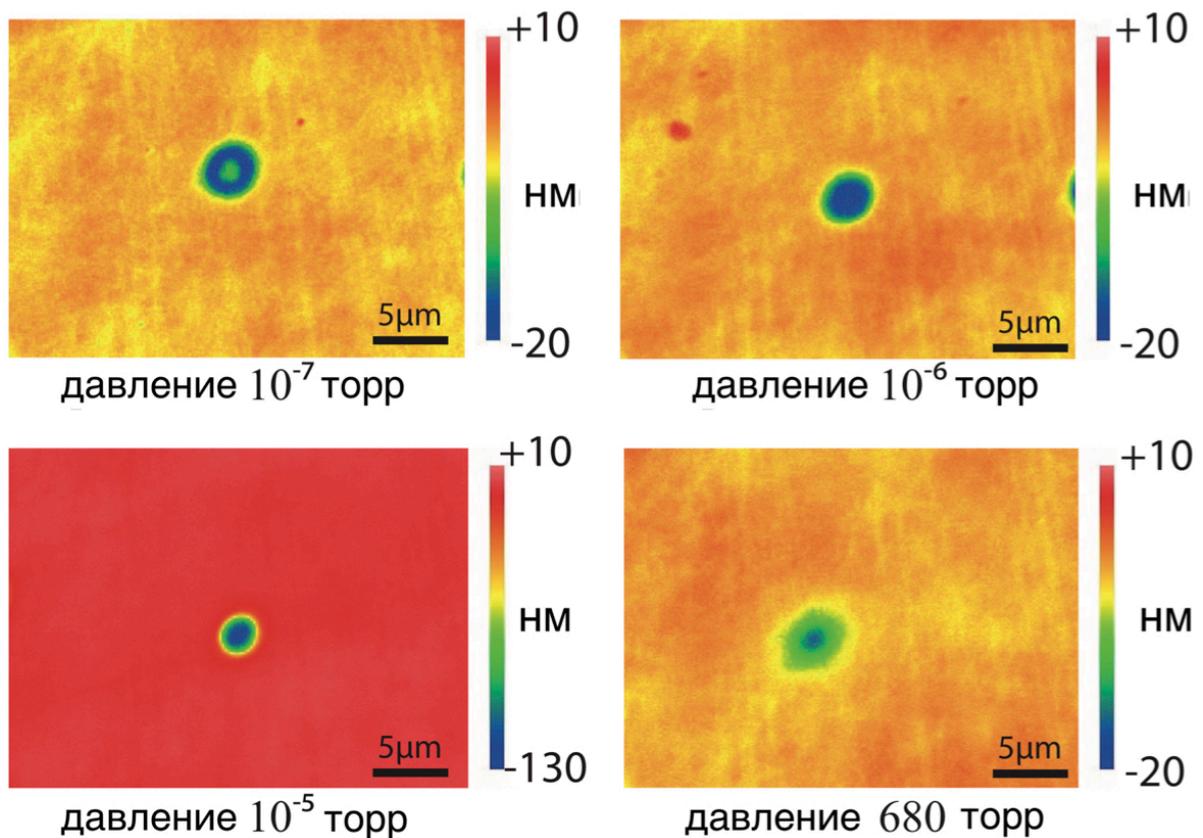


Рисунок 4.5 — Двумерные профили поверхности в окрестности зоны лазерного воздействия при различных давлениях атмосферы.

давлении  $\sim 10^{-3}$  торр, поскольку в этих условиях количество молекул кислорода, достигающих поверхности, достаточно, чтобы заполнить монослой. Тогда при более высоких давлениях излишек кислорода не контактирует с поверхностью, а значит, не будет задействован в химической реакции и скорость нанооблации не увеличивается.

Однако, как уже было сказано, в эксперименте наблюдается не только насыщение скорости нанооблации, но и предшествующее ему резкое падение. Чтобы его объяснить, необходимо искать механизмы, подавляющие окисление. Наиболее вероятным кандидатом на эту роль является процесс адсорбции атмосферного водяного пара на гидрофильной поверхности алмаза и формирование на ней акваслоя [179].

Известно, что водяной пар существенно замедляет процесс окисления. Например, в работе [57] была определена энергия активации для высокотемпературного (650С ÷ 750С) окисления алмаза в чистом кислороде, которая составила 55 ккал/моль. При добавлении 2.5% водяного пара скорость реакции окисления замедлялась, а энергия активации увеличивалась до 75 ккал/моль. Аналогичный эффект стабилизации алмазной поверхности в присутствии воды наблюдался во многих исследованиях [180—182].

Причиной такой стабилизации считаются молекулярные комплексы на поверхности алмаза, такие как -ОН, которые формируются при добавлении воды в атмосферу. Например, данные по спектроскопии термической десорбции [183] и инфракрасной спектроскопии [184] показали, что вода адсорбируется на алмазе даже при комнатной температуре, образуя гидроксильные, эфирные и карбонильные группы. Наличие гидроксильных групп на гранях алмаза подтверждается данными по поверхностной рентгеновской дифракции [185]. Указанные эксперименты также свидетельствуют, что вода является хорошим ингибитором окисления, предположительно именно из-за формирования -ОН групп, которые насыщают оборванные углеродные связи и тем самым стабилизируют алмазную поверхность. Это объясняет, в том числе, и увеличение энергии активации в работе [57].

Количество воды, достаточное для формирования монослоя на поверхности между импульсами, появляется в атмосфере при давлении  $\sim 10^{-3}$  торр. В результате, несмотря на то, что в диапазоне давлений от  $10^{-3}$  торр до атмосферного имеется избыток кислорода, эффективность процесса нанооблации оказывается достаточно низкой.

Подчеркнем, что в приведенных исследованиях рассматривалось влияние водяного пара на процесс окисления. В нашем случае эксперименты проводились при комнатной температуре, т.е. следует учитывать формирование достаточно толстого аквазла на поверхности образца, который будет не только взаимодействовать с оборванными углеродными связями, но и физически препятствовать продвижению кислорода к поверхности алмаза.

Формирование подобного аквазла на алмазе рассматривалось в основном с точки зрения электропроводности алмазной поверхности [179; 186—191]. В частности, в работе [192] на основе данных электроосмотических измерений была рассчитана толщина неподвижного слоя воды вблизи поверхности алмаза, которая составила  $\approx 95 \text{ \AA}$ , что составляет порядка 30 монослоев. Такой толстый слой воды, очевидно, приведет к падению вероятности адсорбции кислорода, который перед тем как найти оборванную углеродную связь, должен будет достичь поверхности образца. Следовательно, стоит ожидать, что вода будет эффективнее подавлять окисление при фотоиндуцированном воздействии, которое протекает при комнатной температуре, чем окисление, стимулированное высокотемпературным ( $> 600\text{C}$ ) нагревом образца.

**Невозможность нанооблации в воде.** Отметим также, что толщина аквазла является существенным параметром при нанооблации. При достаточно толстом слое процесс травления становится настолько мал, что его скорость не удастся измерить. В экспериментах по облучению алмаза, погруженного в воду, было установлено, что травление поверхности в этих условиях останавливается. Облучение алмаза в предаблационном режиме в течение 3 часов при частоте следования импульсов 500 кГц не привело к появлению заметного ( $> 1 \text{ нм}$ ) кратера на поверхности. Таким образом, скорость травления не превышала  $10^{-10} \text{ нм/имп.}$ , что заставляет сделать вывод об доминирующей роли атмосферного кислорода в протекающей реакции.

**Неустойчивость нанооблации при  $10^{-5}$  торр.** Нанооблация поверхности алмаза, свободной от аквазла, является гораздо более эффективным процессом, чем в его присутствии. Использование этого режима кажется перспективным для нанообработки. Исходя из этих соображений, были проведены эксперименты по длительному облучению алмаза, которые показали, что при давлении  $10^{-5}$  торр

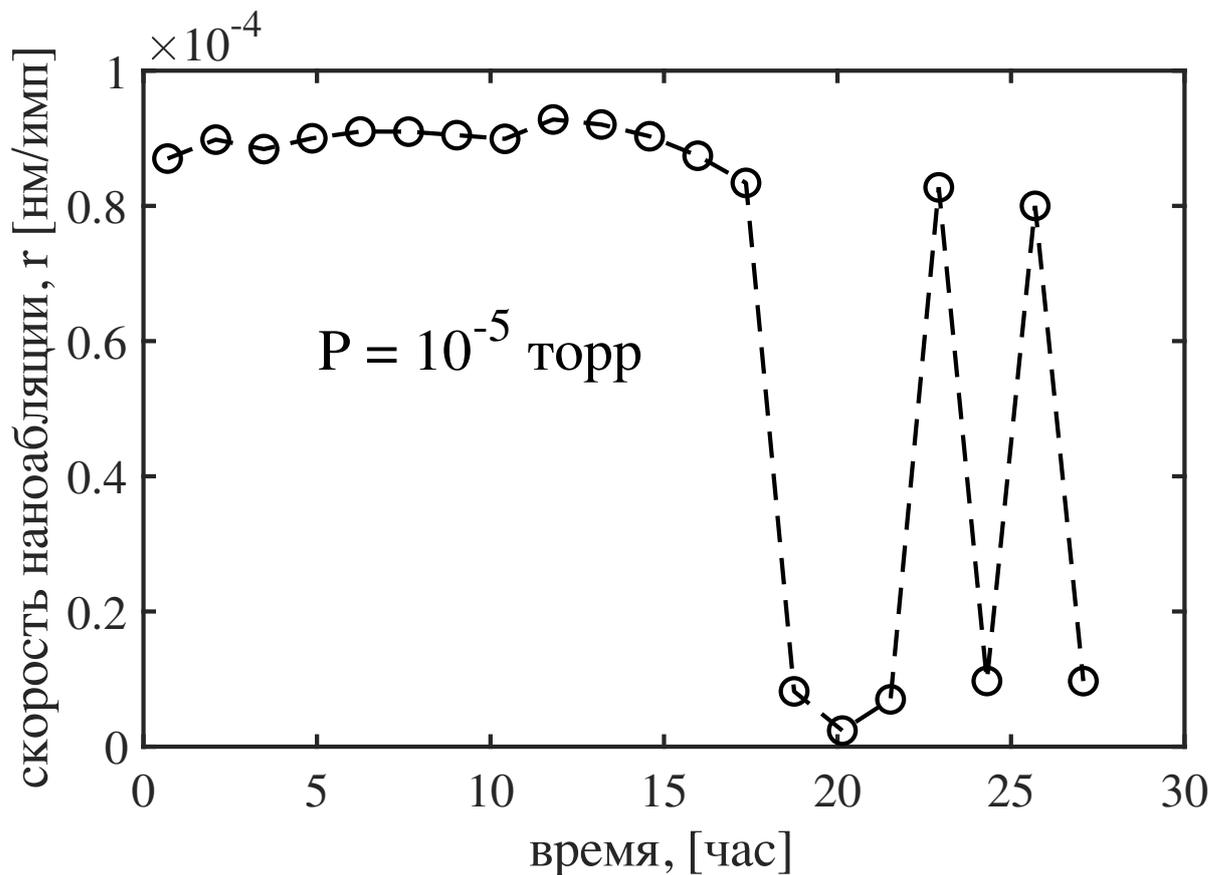


Рисунок 4.6 — Временная нестабильность наноабляции при давлении  $10^{-6}$  торр.

процесс наноабляции является достаточно неустойчивым. На рисунке 4.6 приведен результат облучения ( $\sim 26$  часов) образца. Из этих данных видно, что по истечении  $\sim 16$  часов скорость наноабляции падает до величин, характерных для высоких давлений, причём со временем может происходить спонтанное восстановление высокой скорости наноабляции. Аналогичное падение наблюдается при понижении энергии импульса на величину порядка  $10 \div 20\%$  (рис. 4.7). При дальнейшем уменьшении плотности энергии зависимость скорости наноабляции следует степенному закону с показателем степени 4, также характерному для облучения при атмосферном давлении (см. раздел 4.4).

Причиной наблюдаемой неустойчивости во времени и в зависимости от энергии излучения, по-видимому, является неустойчивость баланса процессов адсорбции - десорбции молекул воды на поверхности алмаза. Поскольку адсорбированная вода (в отличие от адсорбированного кислорода) не вступает в индуцированные лазерным излучением поверхностные реакции, ее количество может уменьшиться только в результате десорбционных процессов. Тем не менее, неизбежного накопления воды на поверхности не происходит, поскольку импульсный лазерный нагрев стимулирует ее испарение в зоне облучения. В ре-

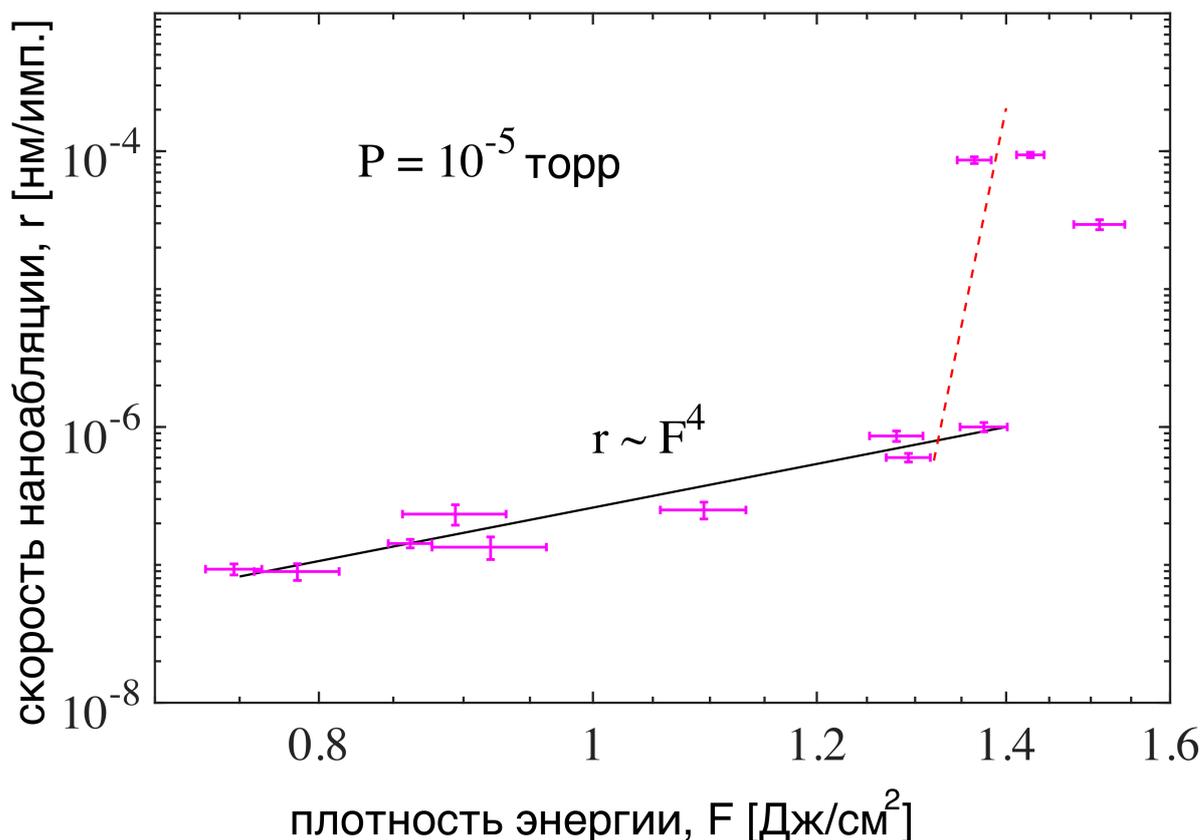


Рисунок 4.7 — Наноабляционная зависимость, полученная при давлении  $10^{-6}$  торр.

зультате возникает неустойчивый баланс между приходом и уходом молекул воды с поверхности алмаза, который может нарушиться. Тогда на поверхности формируется акваслой и скорость наноабляции резко падает. Баланс может смещаться спонтанно (например, при флуктуации давления). В этом случае он может также спонтанно восстановиться (см. рис. 4.6). Также баланс разрушается (причем заведомо) при уменьшении энергии лазерного воздействия (см. рис. 4.7). При этом уменьшается лазерный нагрев алмаза и падает эффективность десорбции воды, что даже при низких давлениях приводит к неизбежному формированию поверхностного акваслоя.

### 4.3 Наноабляция в условиях внешнего нагрева

**Температура среды,** как хорошо известно, существенно влияет на скорости протекания химических реакций, в том числе, и фотоиндуцированных. Влияние внешнего нагрева на скорость наноабляции алмаза было изучено эксперимен-

тально. Для этих целей была разработана и внедрена в лазерную установку система нагрева алмазного образца, которая состояла из двухпластинчатого керамического нагревателя, автотрансформатора в качестве источника напряжения, термопары и микровольтметра для измерения температуры образца. Алмазный образец зажимался между пластинками нагревательного элемента, а тот в свою очередь в струбцину на электромеханическом X-Y столике. При этом примерно половина площади образца оставалась свободной с двух сторон. Такое размещение позволяло эффективно греть алмаз, благодаря хорошему тепловому контакту, и одновременно облучать «свободную» часть образца лазерными импульсами. Капля термопары помещалась между алмазом и одной из пластин керамического нагревателя. После калибровки данная система позволяла контролировать с точностью до 10С и поддерживать температуру алмазной пластинки в пределах от комнатной до 600С. При этом керамический нагревательный элемент не вступал в химические реакции с алмазом даже при максимальных температурах.

Для различных температур в диапазоне 20С ÷ 600С при фиксированной энергии излучения были измерены скорости наноабляции. Величина плотности энергии составляла 5.4 Дж/см<sup>2</sup>, поскольку порог многоимпульсной графитизации

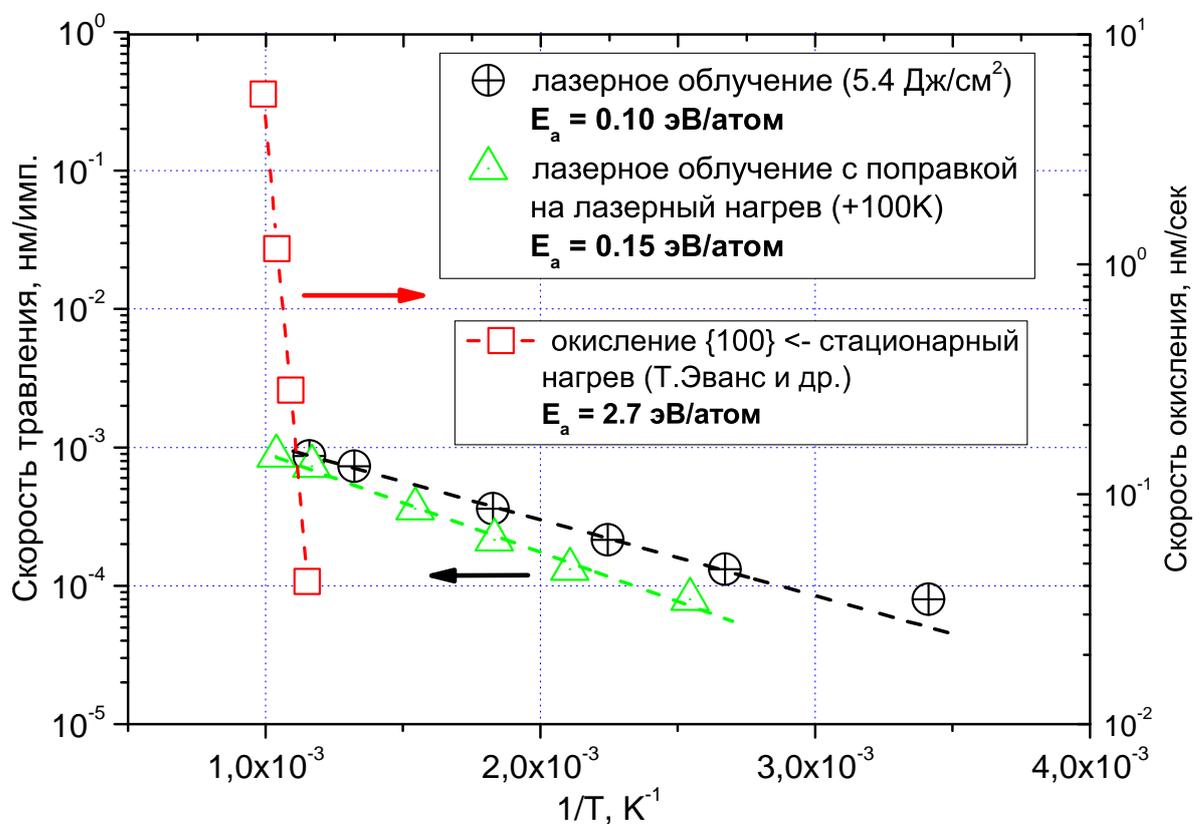


Рисунок 4.8 — Скорость лазерной наноабляции в зависимости от температуры внешнего нагрева образца.

не превышал  $7 \text{ Дж/см}^2$ . Установлено, что скорость нанооблации материала возрастает приблизительно в 10 раз при увеличении температуры от комнатной до  $600\text{C}$  и достигает значения  $\approx 10^{-3} \text{ нм/импульс}$ . На рисунке 4.8 приведена зависимость скорости нанооблации алмаза от температуры внешнего нагрева образца. Хорошо видно, что данная зависимость близка к аррениусовой - лишь одна точка (при комнатной температуре) существенно отклоняется от нее.

Наиболее вероятная причина такого отклонения - это то, что при построении зависимости не было учтено дополнительное повышение температуры образца, вызванное собственно лазерным нагревом. Для того, чтобы понять насколько велико последнее, можно сделать следующую оценку:

$$\Delta T_{laser} = \frac{F A}{D \rho c} < 80\text{K} \quad (4.1)$$

где  $F$  – плотность энергии облучения,  $A \sim 100\%$  - величина поглощения,  $D = 300 \text{ мкм}$  – толщина образца,  $\rho = 3.5 \text{ г/см}^3$  – массовая плотность алмаза,  $c = 0.5 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}$  – удельная теплоемкость алмаза. Если учесть, что выделение тепла не равномерно по глубине, то максимальная температура поверхности, которую может обеспечить лазерный нагрев в наших экспериментальных условиях составит порядка  $100\text{K}$ , что не может оказать существенного влияния на протекающие процессы, однако несколько меняет аррениусову кривую. На рисунке 4.8 также приведена зависимость  $r(T)$  с поправкой на  $100\text{C}$  лазерный нагрев. При такой поправке точка, соответствующая скорости нанооблации при комнатной температуре, лежит в пределах средней ошибки экспериментальных данных.

Необходимо отметить, что полученная зависимость скорости нанооблации от температуры достаточно гладкая, в частности, в описываемых экспериментах не обнаружено скачка скорости нанооблации при повышении температуры выше  $100\text{C}$ . Резкое увеличение количества удаляемого материала при повышении температуры образца выше температуры кипения воды можно ожидать исходя из результатов предыдущего раздела. Однако «осушить» поверхность с помощью ее нагрева не удастся. По-видимому, это свидетельствует о доминирующей роли гидроксильных групп в процессе замедления нанооблации, и об относительно малом вкладе аквазоя, который как предполагалось выше, должен препятствовать доставке кислорода к поверхности. Однако, детальные механизмы влияния различных молекулярных комплексов, адсорбированных на поверхности, на процесс нанооблации на данный момент не ясны.

Исходя из полученных данных можно вычислить важные параметры, характеризующие лазерно-стимулированное травление алмаза, а именно энергию активации процесса. Она составила около  $E_a^{las} \approx 0.1$  эВ/атом для данных без поправки на лазерный нагрев, и около 0.15 эВ/атом для данных с поправкой. На рисунке 4.8 также приведены данные, взятые из работы [171], по скорости термостимулированного окисления алмаза (грань (100)) при нагреве в печи. Соответствующая энергия активации, вычисленная в [171] составляет  $E_a^{term} \approx 2.7$  эВ/атом. Отметим, что энергия активации процесса при комбинированном воздействии (лазер + внешний нагрев) существенно меньше, чем при одном внешнем нагреве. Соответствующее отношение превышает 25 раз (по данным без учета лазерного нагрева), и порядка 18 раз (при его учете).

Эти данные важны для понимания возможных механизмов нанооблации, которые будут рассмотрены в разделе 4.5. Они показывают, что лазерное воздействие резко уменьшает высоту потенциального барьера, который должен быть преодолен при каждом акте окисления. При этом резко увеличивается скорость реакции, причем настолько, что удаление материала становится заметным даже при комнатной температуре. Тогда как в отсутствие лазерного воздействия необходимы температуры порядка 700С, чтобы процесс окисления можно было измерить (рис. 4.8).

#### 4.4 Влияние параметров лазерного излучения на скорость нанооблации алмаза

**Влияние плотности лазерной энергии в зоне воздействия** Как показано выше, лазерное воздействие значительно снижает энергетический барьер, который должен быть преодолен в процессе химической реакции. Как следствие, при нанооблации алмаза вероятность единичного акта фотоокисления определяется не только температурой в зоне реакции, но и интенсивностью лазерного воздействия. Это обстоятельство приводит к нелинейным нанооблационным зависимостям.

В разделе 4.1 упоминалось, что уже в первых экспериментальных исследованиях процесса нанооблации было замечено, что зависимость ее скорости от плотности энергии KrF лазера близка к квадратичной. Дальнейшие эксперименты, выполненные для большего диапазона варьирования интенсивности

облучения (до 100 раз) позволили установить, что это действительно так. В дальнейшем было показано, что для всех источников импульсного излучения, используемых в данной работе, скорость удаления материала степенным образом зависит от плотности энергии.

Подчеркнем две особенности наноабляционных кривых алмаза, поскольку эти особенности в целом характерны для фотохимических реакций. Во-первых, экспериментальные данные всегда могут быть удовлетворительно аппроксимированы одночленом, т.е. функцией вида  $c \cdot F^s$ , где показатель  $s$  - целое число в диапазоне от 1 до 4 в зависимости от лазера, а коэффициент  $c$  - константа. Во-вторых, для каждого лазера коэффициенты  $c$  и  $s$  не меняются во всем диапазоне варьируемых плотностей энергии. Динамический диапазон изменения  $F$  обычно составлял  $\sim 10$  раз и ограничивался сверху процессом абляции, а снизу разумным временем проведения эксперимента, т.е. временем за которое можно было получить относительно глубокий кратер ( $\sim 10$  нм).

На рисунках 4.9 и 4.10 в качестве примеров показаны наблюдаемые зависимости  $r(F)$  для субпикосекундного лазерного воздействия. Приведенные данные, с одной стороны, иллюстрируют, что наноабляционные зависимости действительно подчиняются закону вида  $r = c \cdot F^s$ , а с другой показывают, что величины

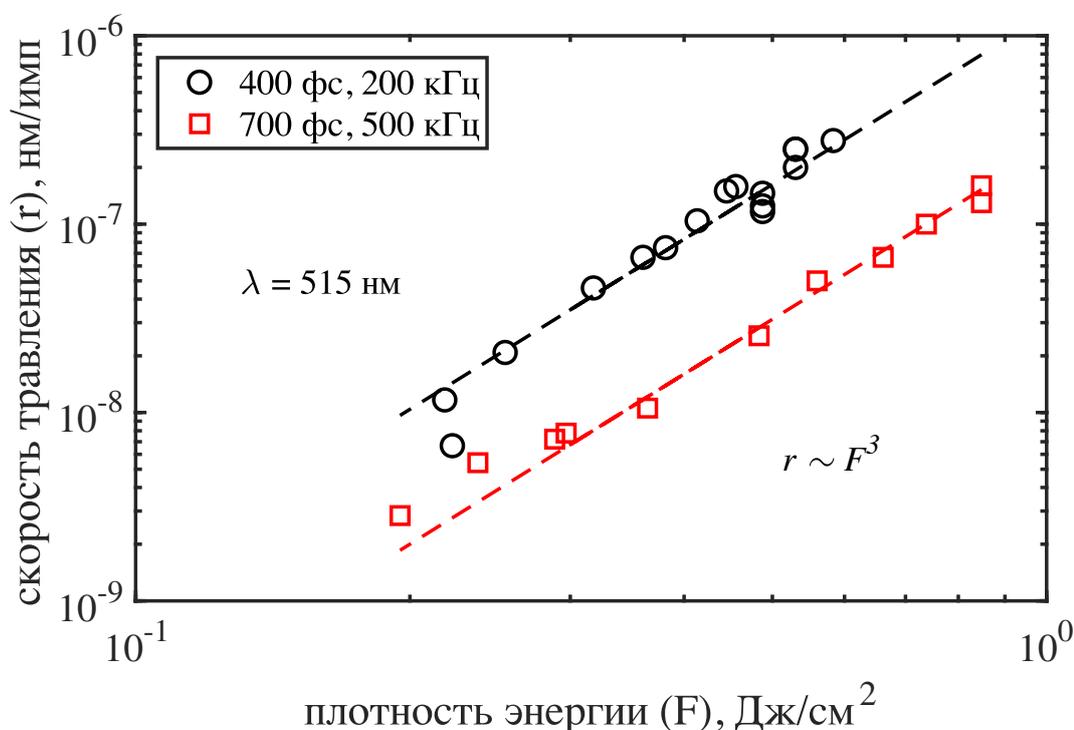


Рисунок 4.9 — Степенные зависимости скорости лазерной наноабляции алмаза от плотности энергии в зоне облучения для двух режимов высокочастотного облучения: 400 фс, 200 кГц и 700 фс, 500 кГц.

$c$  и  $s$  существенно меняются в зависимости от источника излучения. Например, для 2-ой гармоники Yb:YAG лазера (длина волны 515 нм) степень полинома  $s = 3$ , а максимальная скорость наноабляции составляет всего  $1 \div 2 \cdot 10^{-7}$  нм/имп (рис. 4.9). В то же время, для 3-ей гармоники Ti:sapp лазера  $s = 4$ , а максимальная скорость достигает  $10^{-3}$  нм/имп. При этом для 2-ой гармоники Ti:sapp лазера эффективность наноабляции на 2 порядка ниже, а при использовании 1-ой гармоники травление не наблюдалось вообще (рис. 4.10). Эти наблюдения стимулировали исследование того, как основные параметры импульсного лазерного излучения влияют на скорость абляции.

**Влияние длины волны излучения** продемонстрировано на рисунке 4.11, на котором представлены экспериментальные зависимости  $r(F)$  для трех длин волн излучения. Кривые имеют разные наклоны, определяемые степенными зависимостями  $r \sim F^s$ , где  $s = 1$  для  $\lambda = 193$  нм,  $s = 2$  для  $\lambda = 248$  нм и  $s = 3$  для  $\lambda = 515$  нм. Если следовать высказанной выше идее о рассмотрении наноабляции как фотостимулированного окисления, то подобные зависимости следует интерпретировать как следствие различной эффективности фотоионизации алмаза излучением различной частоты (длины волны).

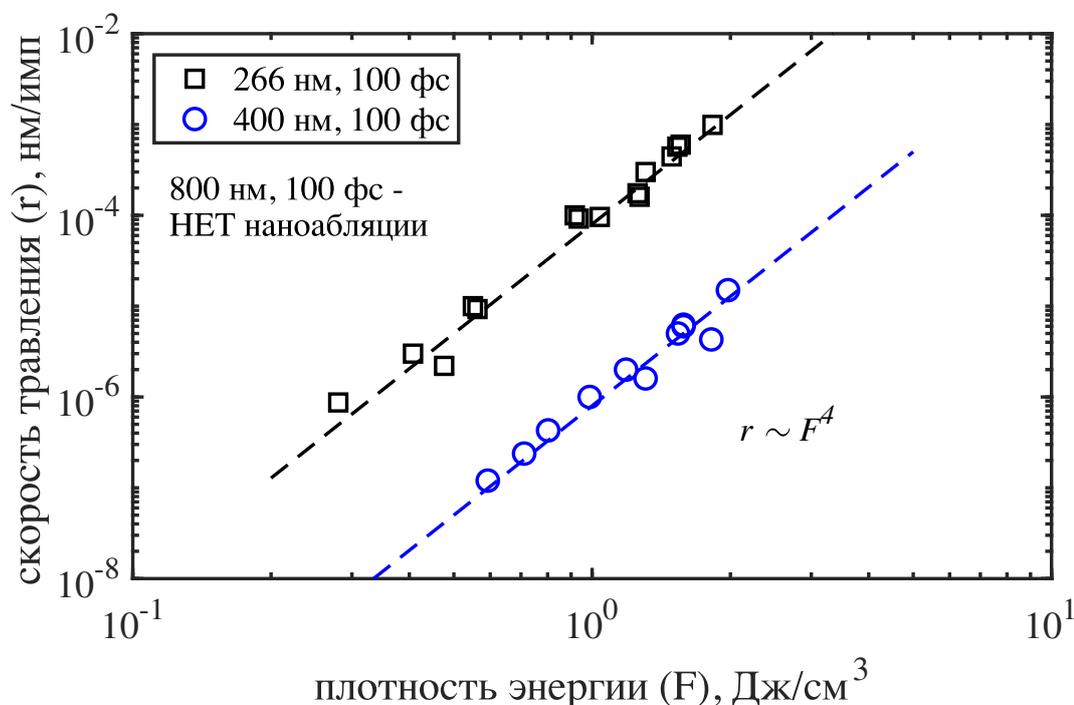


Рисунок 4.10 — Степенные зависимости скорости лазерной наноабляции алмаза от плотности энергии в зоне облучения для второй (400 нм) и третьей гармоник Ti:sapp лазера. Длительность импульса 100 фс.

Действительно при фотостимулировании химической реакции определяющую роль играет возбуждение электронной подсистемы исходных веществ, которая приводит к ослаблению молекулярных (решеточных) связей и, как следствие, к увеличению химической активности. В рассматриваемом случае возможна ионизация как ковалентных связей в алмазе, так и ионизация молекулярного кислорода, однако наблюдаемые особенности наноабляционных кривых соответствуют, очевидно, многофотонному поглощению в алмазе. При этом лазерное воздействие без инициации графитизации обеспечивает переход части электронов (до  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , см. Главу 2) из валентной зоны в зону проводимости, тем самым, вызывая временное уменьшение энергии связи для соответствующего количества атомов алмазной решетки. Часть этих атомов находится на поверхности и с большей вероятностью может вступить в реакцию с адсорбированным там кислородом. В этой модели скорость наноабляции пропорциональна количеству ослабленных связей на поверхности или концентрации фотоплазмы. Последняя в свою очередь при используемых интенсивностях является результатом многофотонного поглощения и степенным образом зависит от интенсивности лазерного излучения (см. Главу 2). Отсюда следует вывод, что степенной вид наноабляционных зависимостей в этих экспериментах обусловлен одно, двух и трехфотонным поглощением света для 193 нм (6.4 эВ), 248 нм (5.0 эВ) и 515 нм (2.4 эВ) излучения, соответственно.

Нетрудно отметить, что частоты лазерного излучения соответствуют наблюдаемому порядку поглощения (напомним, что ширина запрещенной зоны алмаза  $\approx 5.4$  эВ). Полученные зависимости  $r \sim F^2$  для  $\lambda = 248$  нм хорошо коррелируют с данными работы [193], где облучение алмаза проводилось импульсами с  $\lambda = 266$  нм ( $\tau = 11$  нс), также обеспечивающими двухфотонное поглощение.

Проведенные эксперименты показывают, что при использовании излучения с большой длиной волны, в частности, при переходе от линейного поглощения к двухфотонному, и далее к трехфотонному, резко на пять порядков падает скорость удаления материала (см. рис. 4.11). Еще более сильная зависимость эффективности наноабляции от длины волны была выявлена при использовании сверхкоротких импульсов (см. рис. 4.10). Для 400 нм импульсов эффективность наноабляции была на 2 порядка ниже, чем для 266 нм импульсов, что объясняется разницей в коэффициентах нелинейного поглощения. А в опытах с 800 нм излучением режим наноабляции не был зафиксирован даже после действия  $10^8$  импульсов, т.е. скорость травления была меньше, чем  $10^{-8}$  нм/импульс. При по-

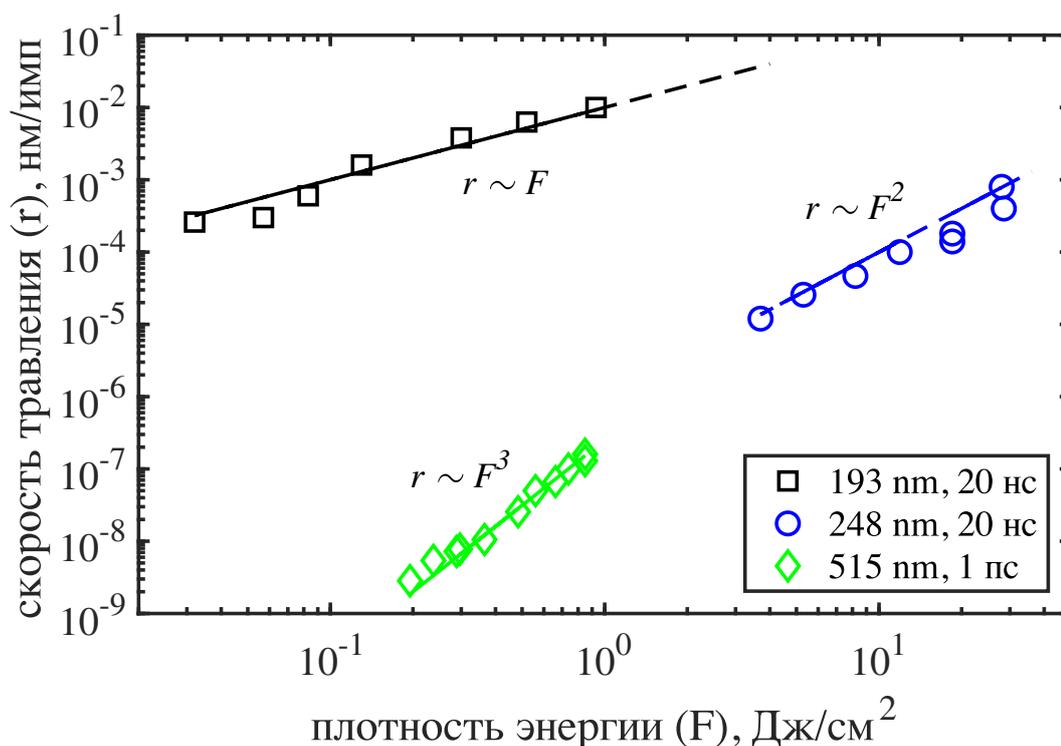


Рисунок 4.11 — Степенные зависимости скорости лазерной нанообработки алмаза от плотности импульсной энергии трех длин волн излучения:  $\lambda = 193$  нм,  $\lambda = 248$  нм,  $\lambda = 515$  нм.

пытках увеличить энергию импульса и превышении определенного порога  $\approx 1$  Дж/см<sup>2</sup>, постепенно в режиме накопления (см. Главу 5) происходила графитизация поверхности алмаза.

Эта особенность не находит удовлетворительного объяснения, если рассматривать нанообработку только с точки зрения взаимодействия излучения с алмазом, поскольку как было показано в Главе 2, максимальная степень ионизации кристалла в преоблационном режиме облучения слабо зависит от энергии кванта. По-видимому, чтобы объяснить причину, по которой УФ излучение гораздо более эффективно окисляет алмазную поверхность, необходимо учитывать другие возможные аспекты механизма нанообработки, включающие взаимодействие света с другими реагентами. А именно, возбуждение электромагнитным полем кислородо-содержащих реагентов или, как промежуточный этап, кластерную графитизацию в присутствии кислородо-содержащего катализатора.

**Влияние частоты следования импульсов** исследовалось с помощью двух режимов генерации дискового Yb:YAG лазера со встроенной системой получения 2-ой гармоники: с частотой повторения импульсов 200 кГц и 500 кГц. В первом случае длительность лазерных импульсов составляла 400 фс, а во втором - 700

фс. Для получения более низких частот повторения лазерных импульсов установка была оборудована оптическим селектором импульсов, который позволял понижать частоту их следования до 1–10 кГц.

Наноабляционные характеристики алмаза, полученные в указанных высокочастотных режимах, приведены на рисунке 4.9. Эти данные показывают, что скорость наноабляции в случае следования импульсов с частотой 500 кГц оказалась приблизительно в 4 раза меньше, чем для 200 кГц. Это обстоятельство, а также то, что, как видно из рисунка 4.11, характерная скорость наноабляции при использовании высокочастотного лазера ( $\sim 10^{-7}$  нм/имп.) оказывается много меньше, чем при использовании низкочастотного ( $\sim 10^{-3}$  нм/имп.), заставляет думать, что реакция окисления, процессы адсорбции и десорбции не успевают происходить при высоких частотах.

Однако, проведенные с помощью электро-оптического селектора измерения скорости травления алмаза для различных частот повторения импульсов при фиксированных длительности 400 фс и плотности энергии излучения свидетельствуют, что скорость наноабляции остается постоянной в диапазоне 1 - 200 кГц (рис. 4.12). Даже если существует слабая тенденция к изменению, то она скорее свидетельствует об увеличении скорости травления с ростом частоты. Это наблюдение не противоречит механизму фотоокисления и может быть объяснено

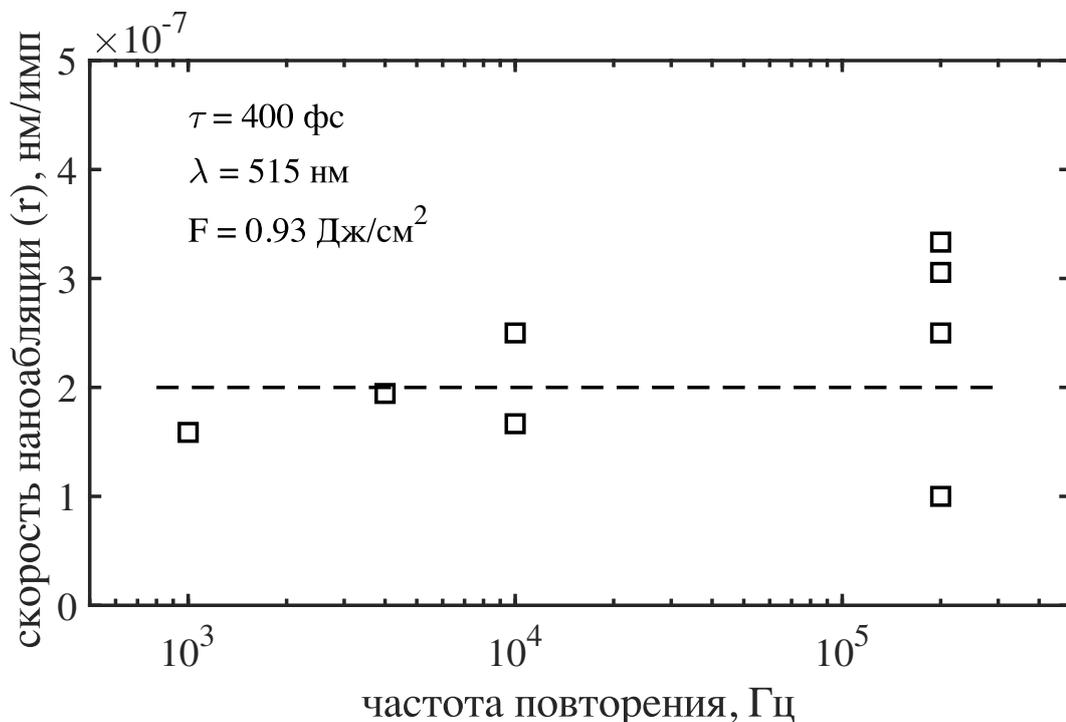


Рисунок 4.12 — Скорость лазерной наноабляции при  $\tau = 400$  фс и  $F = 0.93$  Дж/см<sup>2</sup> в зависимости от частоты повторения импульсов.

увеличением средней температуры в зоне облучения. Разница же в скоростях наноабляции, полученная для двух режимов генерации 200 кГц и 500 кГц (рис. 4.9), обусловлена не различной частотой повторения импульсов, а как будет показано ниже - их различной длительностью.

Таким образом, сколько-нибудь заметной тенденции к падению скорости наноабляции при увеличении частоты следования лазерных импульсов не обнаружено вплоть до 500 кГц. Это обстоятельство является безусловно положительным с точки зрения масштабирования наноабляционного травления поверхности алмаза. Под масштабированием здесь понимается возможность увеличения скорости наноабляции за счет увеличения средней мощности облучения. Этого невозможно достичь, увеличивая энергию в импульсе, поскольку разовьется абляция, однако, как показывают вышеизложенные результаты, возможно при использовании лазеров с высокой частотой повторения (по крайней мере, вплоть до 500 кГц, а возможно и выше).

**Влияние длительности импульса** на процесс наноабляции - двоякое. Первый аспект достаточно простой и заключается в том, что при фиксированной энергии импульса его длительность определяет эффективность многофотонного поглощения, а следовательно, количество фотовозмущенных связей в кристалле. Именно этим обусловлена разница скоростей наноабляции, полученная при использовании двух режимов генерации Yb:YAG лазера (рис. 4.9). Действительно, число возбуждаемых за импульс электрон-дырочных пар (или число возмущаемых связей), отнесенное к единице объема, составляет:

$$N_e = \frac{\beta_k \cdot F^k}{k \cdot \hbar\omega \cdot \tau^{k-1}} \quad (4.2)$$

где  $\beta_k$  – нелинейный коэффициент поглощения.

Как было уже указано, для 2-ой гармоники Yb:YAG лазера  $k = 3$ . Тогда, скорость наноабляции, будучи пропорциональной плотности плазмы, оказывается обратно пропорциональна  $\tau^2$ , что позволяет объяснить отмеченное уменьшение скорости окисления для более длинных импульсов. Уменьшение  $r$  должно составлять  $\sim (700 \text{ фс}/400 \text{ фс})^2 \approx 3$ , что близко к наблюдаемому падению  $\sim 4$ .

Существует также второй аспект влияния длительности лазерного импульса на характер наноабляции, который проявляется при использовании сверхкоротких ( $\tau \approx 100 \text{ фс}$ ) лазерных импульсов. Наноабляция сверхкороткими импульсами была исследована в работе [194], в которой была обнаружена более сильная

нелинейность скорости травления алмаза от плотности лазерной энергии (см. рис. 4.10). Для 2-й и 3-ей гармоник Ti-sapp лазера показатель степени составил  $s = 4$ . Поскольку на указанных длинах волн имеет место двухфотонное поглощение, протекающее через не прямой и прямой переходы, соответственно, скорость нанооблации оказывается пропорциональна квадрату количества возбужденных связей.

Суммируя вышесказанное, можно с одной стороны заключить, что для широкого набора лазерных источников нанооблационные зависимости действительно имеют вид  $r = c \cdot F^s$ , т.е. нанооблация носит выраженный фотостимулированный характер. С другой стороны, приведенные данные показывают, что величины  $c$  и  $s$  существенно меняются в зависимости от источника излучения. В разделе 4.5 будут приведены модели, которые до некоторой степени позволяют объяснить эти вариации.

#### 4.5 Предполагаемые механизмы нанооблации

**Фотохимическое травление поверхности** полупроводников и диэлектриков вызывает интерес исследователей в течение десятилетий. Этот процесс не имеет пороговых значений, позволяет легко контролировать ход стимулированной химической реакции и, в случае летучих продуктов этой реакции, материал может быть удален очень точно, буквально атом за атомом. Алмаз является типичным представителем этого класса веществ - и монооксид углерода, и диоксид являются летучими.

Хотя фотохимические процессы широко используются для очистки поверхности, структурирования и т.д., их внутренняя природа остается достаточно сложной, и все еще существуют проблемы в прогнозировании количественного результата лазерного воздействия, инициирующего химические реакции. С этой точки зрения, алмаз не является исключением, его фотохимия изучена не так подробно, по сравнению с его химией [195; 196].

Фотохимический механизм нанооблации на данный момент считается основным и позволяет объяснить ее основные закономерности. Вышеописанные эксперименты показали, что решающую роль в процессе нанооблационного травления поверхности алмаза играют три фактора, которые, в частности, позволяют

управлять скоростью удаления материала. Это количество атмосферного кислорода (раздел 4.2), температура кристалла (раздел 4.3) и степень фотовозбуждения его электронной подсистемы, которая определяется условиями лазерного облучения (раздел 4.4).

Каждый из этих факторов важен для понимания нанооблации. Наличие кислорода определяет саму возможность протекания фотоокисления, а значит и травления поверхности алмаза. Температура в зоне воздействия с точки зрения термодинамики определяет вероятность единичного акта окисления. Наконец, воздействие лазерного излучения приводит к снижению высоты энергетического барьера, который должен быть преодолен в процессе химической реакции углерода с кислородом. Причем указанное снижение кардинально - экспериментально показано, что энергия активации фотореакции существенно ниже, чем при термическом окислении алмаза: около 0.1 эВ/атом [27], что в 25 раз меньше энергии активации термического окисления [57]. Именно это обстоятельство позволяет инициировать окисление алмазной поверхности при температурах близких к комнатным.

Механизм указанного снижения активационного барьера связан с лазерной ионизацией алмаза. Его суть состоит в том, что при ионизации, т.е. при переходе части электронов из валентной зоны в зону проводимости, происходит временное уменьшение энергии связи для соответствующего количества атомов алмазной решетки. Это возмущение может быть достаточно существенным (до  $\sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup>) без перманентной трансформации решетки, т.е. без графитизации (см. Главу 2). При этом также изменяется состояние поверхности образца - либо непосредственно в результате действия поля, либо в результате диффузии дырок из объема кристалла - на поверхности появляется множество атомов с возмущенными, т.е. ослабленными связями. Атмосферный кислород вступает в реакцию окисления с такими атомами и формирует летучие окислы CO и CO<sub>2</sub>, которые затем улетают с поверхности. Причем как говорилось выше, энергия активации в этом процессе существенно ниже, чем при термическом окислении алмаза.

**Описание процесса нанооблации с микроскопической точки зрения** важно для понимания всех ее аспектов. В настоящее время основные принципы фотоиндуцированного окисления поверхности твердого тела на микроуровне в основных чертах описаны. Оно включает две основные стадии.

Таблица 8 — Наноабляция и многофотонное поглощение алмаза

$\tau$	$\lambda$	$s$	$k$	$\beta_k$
20 нс	193 нм	1	1	$10^4 \text{ см}^{-1}$ [197]
20 нс	248 нм	2	2	$1.6 \cdot 10^{-9} \text{ см Вт}^{-1}$ [157]
700 фс	515 нм	3	3	$10^{-20} \text{ см}^3 \text{ Вт}^{-2}$
100 фс	266 нм	4	2	$0.9 \cdot 10^{-9} \text{ см Вт}^{-1}$
100 фс	400 нм	4	2	$3.7 \cdot 10^{-11} \text{ см Вт}^{-1}$
100 фс	800 нм	-	4	$7.6 \cdot 10^{-39} \text{ см}^5 \text{ Вт}^{-3}$

На первой стадии свет поглощается и его энергия обеспечивает более или менее заметное возмущение электронной подсистемы. В результате некоторые электроны покидают связывающие орбитали и переходят в несвязывающие или даже антисвязывающие состояния. Таким образом на первой стадии активируется часть атомов верхнего слоя, которые в дальнейшем могут вступить в химическую реакцию.

Во время второй стадии адсорбированные на поверхности кислородсодержащие молекулы инициируют реконфигурацию электронных оболочек у активированных атомов углерода и последующее образование углерод-кислородных связей. Образующиеся таким образом молекулы оксида десорбируются, что приводит к постепенному удалению вещества из облучаемой зоны.

Поскольку каждый валентный электрон в решетке алмаза участвует в ковалентной связи С-С, каждый акт поглощения на поверхности способствует полной или частичной активации некоторого атома углерода верхнего слоя. В случае полной активации скорость наноабляции  $r$  оказывается прямо пропорциональна числу атомов поверхности с возбужденными связями, т.е. плотности плазмы в кристалле. И действительно, для целого ряда лазерных источников продемонстрировано, что  $r$  степенным образом зависит от плотности энергии в зоне облучения, причем порядок степени совпадает с порядком многофотонного поглощения света используемой длины волны в алмазе. Эта корреляция проиллюстрирована в Таблице 8, в которой собраны данные по показателям наноабляционных кривых  $s$  и показателям многофотонного поглощения  $k$  для различных лазеров. Соответствующие наноабляционные характеристики приведены на рисунке 4.13, который объединяет ранее демонстрировавшиеся данные по наноабляции. Зависимости плотности электрон-дырочной плазмы от интенсивности

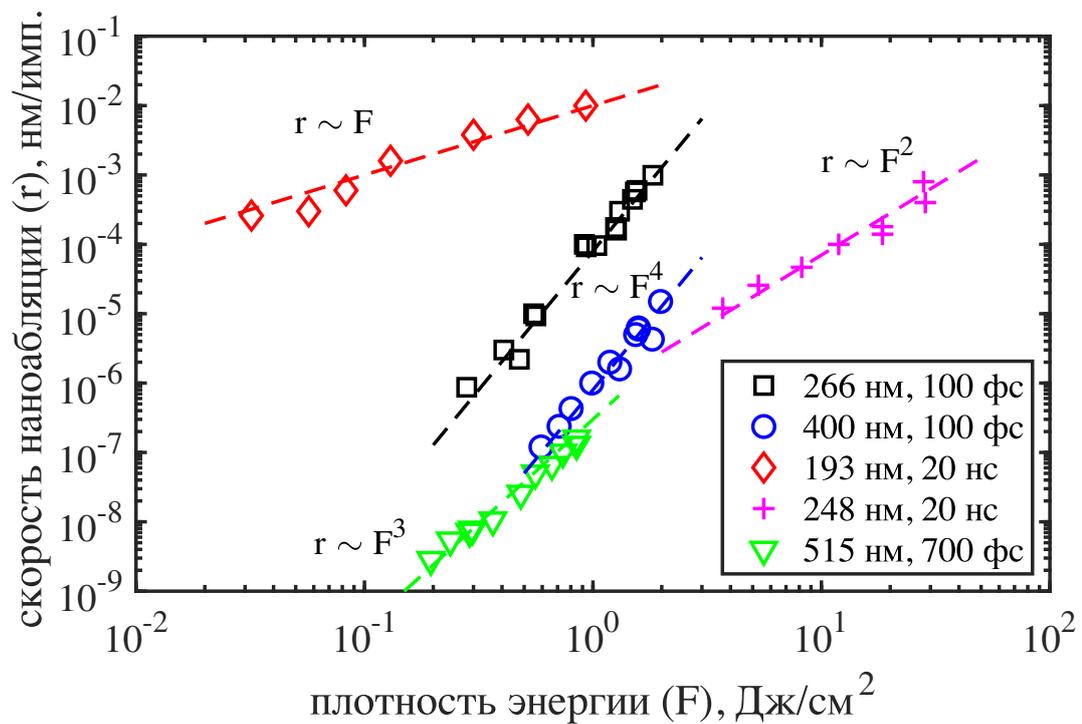


Рисунок 4.13 — Наноабляционные кривые для различных лазерных источников.

излучения приведены на рисунке 4.14, который объединяет литературные данные и эксперименты настоящей работы (Глава 2).

На рисунке 4.15 приведены зависимости скорости наноабляции от концентрации возбужденных носителей в алмазе. Эти данные являются пересчетом данных по наноабляции (рис. 4.13) с использованием данных по фотоионизации алмаза (рис. 4.14). Здесь необходимо сделать важную оговорку. Предлагаемый пересчет не является полностью корректным, поскольку измерения концентрации свободных носителей были проведены в объеме кристалла (на глубине  $\sim 50$  мкм от поверхности). В наноабляционное же травление вовлечены, очевидно, только атомы поверхностного слоя, электроны которых могут участвовать в других переходах, кроме перехода зона-зона. Кроме того, ковалентные связи этих атомов могут быть деформированы в присутствии поверхности, что может изменить ширину запрещенной зоны и, соответственно, порядок поглощения. Однако, поскольку экспериментальные методы измерения плотности плазмы в атомарной близости от поверхности отсутствуют, мы вынуждены считать, что поверхность не вносит существенных корректив в процесс ионизации приповерхностных атомов.

Как показывают результаты - этот подход оправдан. Рисунок 4.15 показывает, что совокупность зависимостей  $r(N_e)$  оказывается гораздо менее хаотичной, чем совокупность зависимостей  $r(F)$ . Данные от пяти лазерных систем распада-

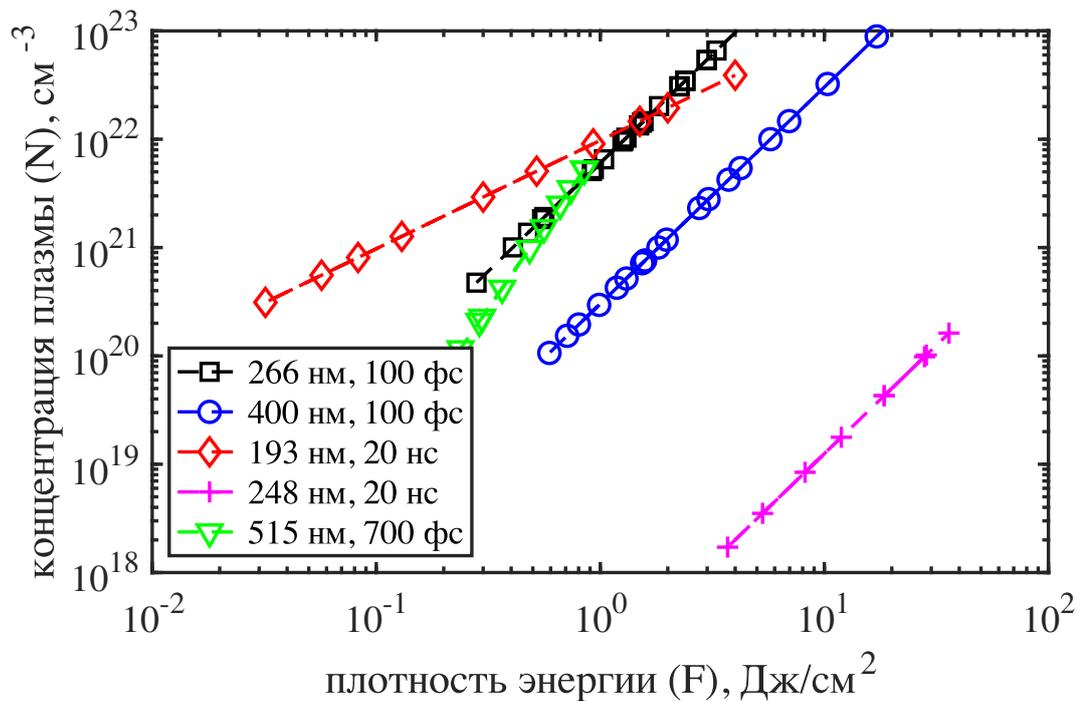


Рисунок 4.14 — Зависимость концентрации свободных электрон-дырочных пар в алмазе от плотности энергии излучения для различных лазерных источников.

ются на три группы: две группы, для которых справедлива зависимость  $r \sim N_e$  (длинные импульсы), и одну группу, для которой справедлива зависимость  $r \sim N_e^2$  (короткие импульсы).

Эти данные свидетельствуют, что ионизация, т.е. повреждение связей в кристалле является причиной последующей химической реакции. В то время как, способ достижения ионизованного состояния особого значения не имеет: один и тот же результат может быть получен, например, как 2-ой, так и 3-ей гармоникой Ti:sapp лазера.

Принципиальное отличие, между тем, имеет место для длинных и коротких импульсов. Из этого факта возникает гипотеза о различных механизмах фотоактивации атомов углерода при облучении алмаза длинными и короткими импульсами. Как уже неоднократно отмечалось, степенная зависимость скорости наноабляции  $r \sim F^s$  для длинных импульсов является результатом  $s$ -фотонного поглощения. При этом предполагается, что скорость фотореакции пропорциональна количеству фотоактивированных атомов  $C$  на поверхности  $r \sim N_{act}$ . Следовательно, каждый акт поглощения света и перехода носителя из связанного состояния в свободное с некой вероятностью приводит к активации атома углерода. Это правило неожиданно нарушается в случае фемтосекундных импульсов. В этом случае  $r$  изменяется как  $F^4$ , тогда как число возбужденных связей  $N_e \sim F^2$

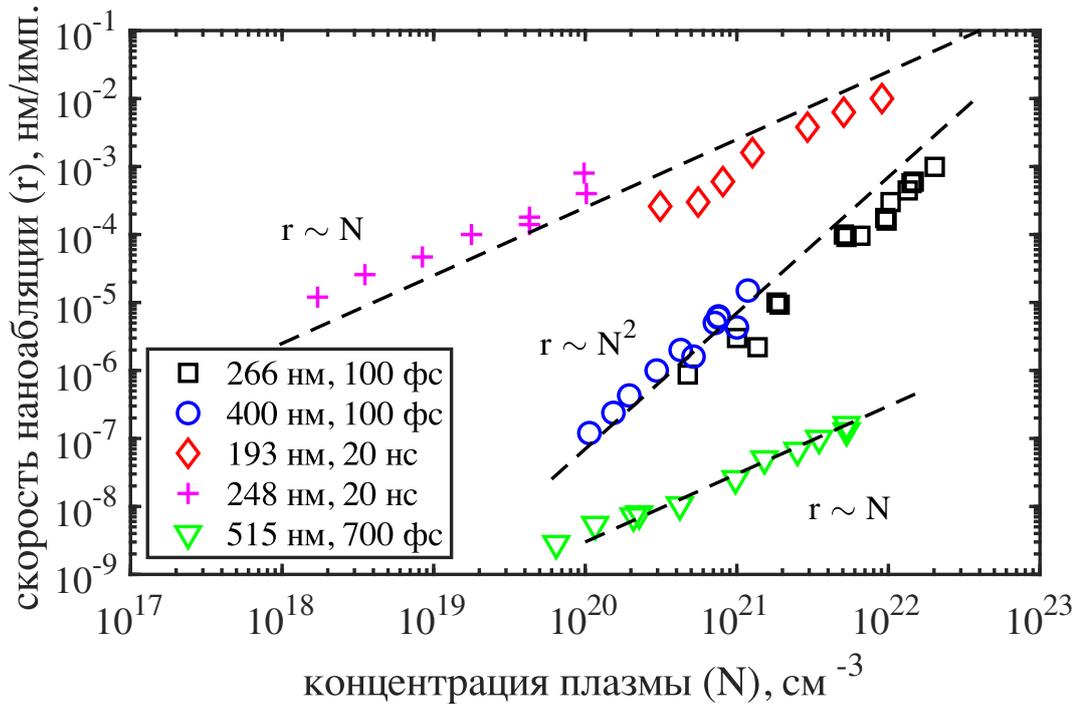


Рисунок 4.15 — Скорость наноабляции в зависимости от плотности возбуждаемой излучением плазмы (кривые для тех же лазерных источников, что и на рис. 4.13).

из-за двухфотонного поглощения. Таким образом, для сверхкоротких импульсов нарушается линейное соотношение между числом возбужденных связей  $N_e$  и числом фотонно-активированных атомов  $N_{act}$ .

**Микроскопическая модель фотоактивации атомов углерода длинными и короткими лазерными импульсами.** При использовании фемтосекундных импульсов активация атомов происходит мгновенно с точки зрения характерных времен химических реакций на поверхности алмаза. Действительно, длительность таких импульсов ( $\tau \approx 100$  фс) существенно меньше, чем среднее время смещения ионов в решетке ( $\sim 1$  пс), которое определяет время элементарного акта химической реакции. Именно сверхбыстрое возбуждение, предположительно, является ключевым фактором, который приводит к нелинейной зависимости  $r \sim N_e^2$ .

Чтобы объяснить различный характер зависимостей  $r(N_e)$  для длинных и коротких импульсов, фотоокисление алмаза может рассматриваться как реакция в один или два этапа, в зависимости от длительности лазерного импульса (рис. 4.16). Основной причиной этого является наличие двух (в среднем) ковалентных связей, которые удерживают поверхностный атом углерода в своем положении

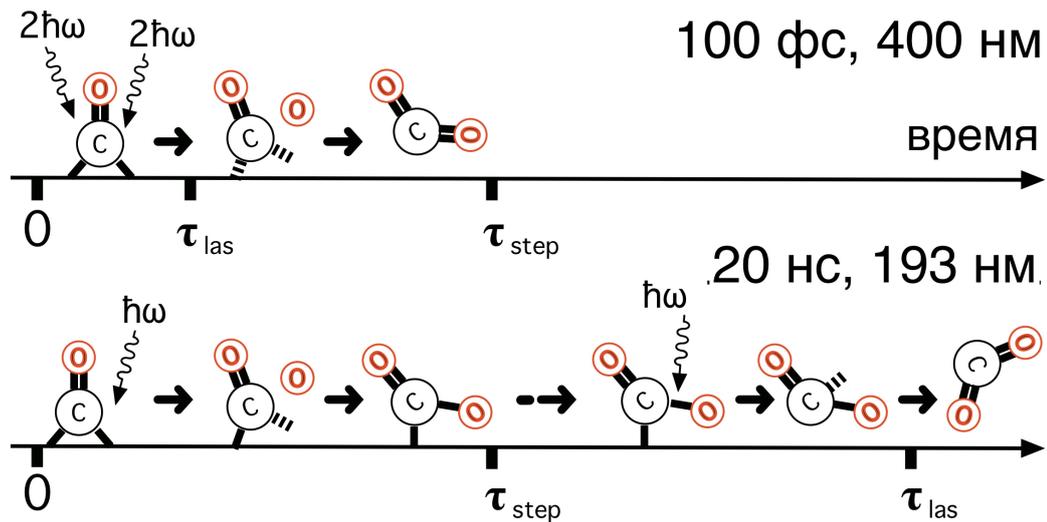


Рисунок 4.16 — Схема наноабляции на микроскопическом уровне для длинных и коротких импульсов.

и которые необходимо разорвать, чтобы высвободить этот атом. Для простоты предположим, что две другие связи атома оканчиваются хемосорбированным кислородом. Будучи возбужденными светом и затем атакованными атмосферными адсорбатами, содержащими кислород, две связи C-C должны быть преобразованы в одинарную связь C-O (рис. 4.16).

В случае длинного лазерного импульса реакция предполагается каскадной - протекающей в два последовательных этапа (рис. 4.16, нижняя панель). Каждый из этих этапов включает поглощение энергии света, переход связи C-C в антисвязывающее состояние и последующее соединение C-O. Время, необходимое для перестройки атомов под действием нескомпенсированных внутренних кулоновских сил, то есть время элементарного шага, превышает период колебаний решетки:  $\tau_{step} \sim 1$  пс. Чтобы реакция пошла по этому пути, длительность импульса, очевидно, должна удовлетворять простому условию:  $\tau_{las} > \tau_{step}$ . Необходимо отметить, что линейная зависимость  $r(N_{act})$ , полученная для наносекундного режима облучения, предполагает, что первый этап реакции определяет скорость всей реакции, т.е. второй этап произойдет в любом случае. Дать удовлетворительное объяснение этому факту сложно, поскольку на данный момент не существует скольнибудь полной модели промежуточных состояний атомов участвующих в реакции веществ и их взаимодействия со светом. Однако специфическое поведение под воздействием фемтосекундного излучения указывает на то, что поглощение фотонов вызывает как первый, так и второй этапы реакции.

В самом деле, если индуцированный лазером нагрев был причиной второго возбуждения связи С-С, воздействие длинного и короткого импульсов было бы идентичным. На самом деле наблюдаемый характер кривых  $r(N_e)$  весьма различен. Это говорит о том, что в случае ультракороткого оптического возбуждения запускается другой механизм активации. Когда  $\tau_{las} < \tau_{step}$ , каскадная реакция становится невозможной: импульс заканчивается раньше, чем начинается второй этап. В этом случае единственная возможность - одновременная параллельная активация обеих связей атома (рис. 4.16, верхняя панель). Другими словами, чтобы подвергнуться окислению, поверхностный атом должен поглотить свет дважды во время действия фемтосекундного импульса. Вероятность такого двойного возбуждения атома пропорциональна концентрации носителей  $N_e$  и, таким образом,  $N_{act} \sim N_e^2 \sim E^4$ , что соответствует эксперименту.

Поскольку степень ионизации облучаемого алмаза относительно мала ( $N_e \ll N = 1,75 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$  - количество атомов углерода), число фотоактивированных атомов в верхнем слое можно аппроксимировать простыми формулами в обоих предельных случаях:

$$N_{act} = N_e/N^{1/3}, \tau_{las} \gg \tau_{step} - \text{нс режим} \quad (4.3)$$

$$N_{act} = N_e^2/N^{4/3}, \tau_{las} \ll \tau_{step} - \text{фс режим} \quad (4.4)$$

Зависимости (4.3) и (4.4) демонстрируют, что эффект параллельной активации не существенен для длинных импульсов. Когда  $N_e < 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , вероятность каскадной активации превышает более чем на два порядка вероятность параллельной активации. На самом деле эта разница еще более выражена, так как число полностью активированных (дважды возбужденных) атомов определяется текущим уровнем возбуждения электронной подсистемы кристалла, т.е. мгновенным количеством  $e - h$  пар  $N_e^i(t)$ , а не их общим количеством, генерируемых за время импульса и обозначаемых здесь  $N_e$ . Мгновенная величина  $N_e^i(t)$  зависит от времени релаксации возбужденных носителей  $\tau_{pl}$  и может быть меньше  $N_e$ :  $N_e^i(t) \approx N_e \tau_{pl} / \tau$ . Для алмаза  $\tau_{pl} \sim 100 \text{ пс}$  (см. Главу 2) и, как следствие, даже когда плотность энергии достигает порога абляции, мгновенный уровень плазмы, создаваемой наносекундным излучением, относительно низкий:  $N_e^i(t) \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для численной оценки того, насколько предложенная модель фотоактивации атомов верхнего слоя в алмазе соответствует действительности. Рисунок 4.17 отражает

корреляцию между количеством удаленных с поверхности атомов углерода, пересчитанное из данных о скорости травления, и количеством фотоактивированных атомов, рассчитанным по формулам (4.3 - 4.4).

На рисунке 4.17 экспериментальные данные разделились на две группы, которые соответствуют различным значениям отношения  $N_{ox}/N_{act}$ . В первой группе объединились лазерные системы, генерирующие УФ и видимое коротковолновое излучением, которые обеспечивают одно- или двухфотонное поглощение в алмазе. В этих режимах облучения, когда атом углерода активирован, он обязательно покидает поверхность. Другими словами, вероятность окисления составляет около 1. Очень важно, что с точки зрения предположения об едином базовом механизме реконфигурации химических связей после возбуждения эта вероятность не зависит ни от длительности импульса, ни от числа поглощенных фотонов.

В этой группе несколько выделяются данные по нанооблации, полученные с помощью KrF эксимерного лазера ( $\lambda = 248$  нм,  $\tau = 20$  нс), согласно которым вероятность окисления активированного атома заметно больше 1, что физически невозможно. По-видимому, это результат систематической ошибки измерения плотности энергии в зоне облучения и недооценки длительности генерируемого импульса.

Вторая группа включает данные облучения с помощью 515 нм, 700 фс импульсов, обеспечивающих 3-х фотонное поглощение. В этом случае вероятность окисления оказалась существенно ниже единицы  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ . Напомним также, что при использовании ИК излучения (800 нм), при котором реализуется 4-х фотонное поглощение, вероятность окисления активированного углерода еще меньше. При сопоставимых концентрациях свободных носителей, т.е. при сопоставимых уровнях активации, нанооблация не наблюдается.

Таким образом, указанные оценки еще раз подчеркивают роль величины кванта в нанооблации алмаза, которая не может быть объяснена в рамках взаимодействия излучения с собственно алмазом. Как уже отмечалось, чтобы объяснить причину, по которой УФ излучение эффективнее окисляет алмаз, необходимо, по-видимому, учитывать взаимодействие света с другими реагентами. А именно, возбуждение электромагнитным полем кислородо-содержащих реагентов или, как промежуточный этап, кластерную графитизацию в присутствии кислородо-содержащего катализатора.

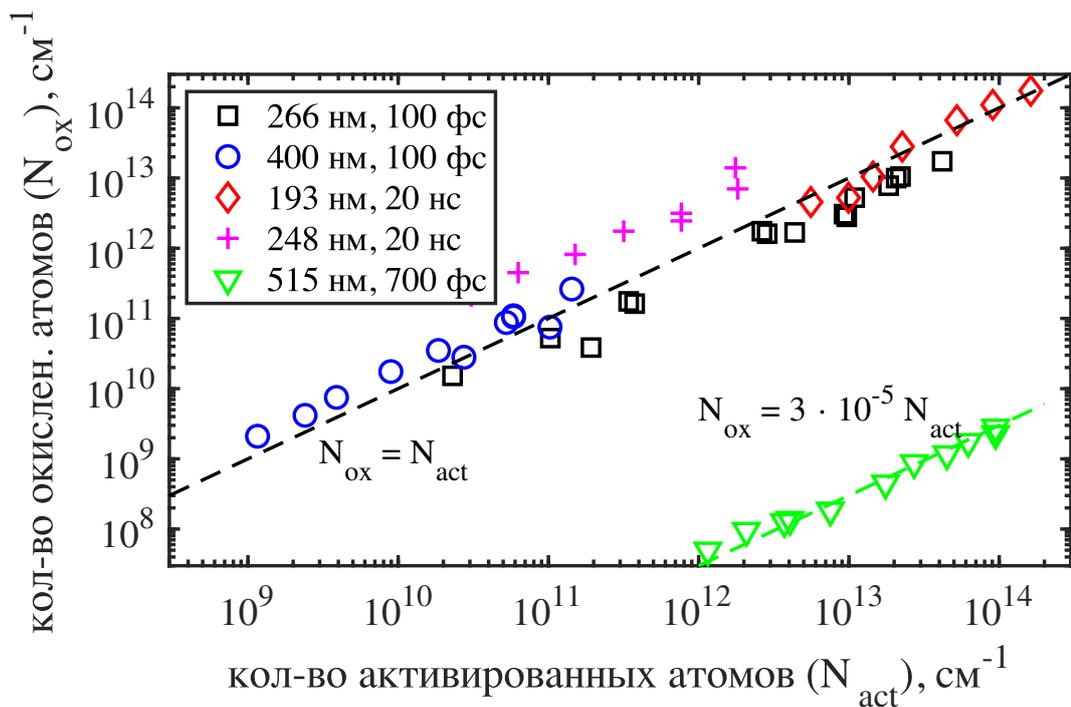


Рисунок 4.17 — Корреляция между количеством атомов углерода, удаляемых с поверхности алмаза в процессе наноабляции, и количеством атомов, активируемых на поверхности различными лазерными источниками.

#### 4.6 Выводы к Главе 4

**Основные результаты исследований, изложенных в данной Главе, заключаются в следующем:**

1. При облучении поверхности монокристаллического алмаза (тип IIa) наносекундными импульсами эксимерного KrF лазера при плотности энергии в зоне воздействия меньше, чем порог графитизации, впервые наблюдался процесс наноабляции алмаза, т.е. медленного удаления (менее 1 нм за 1000 импульсов) материала в зоне облучения. В отличие от традиционной лазерной абляции данный процесс протекает без видимой графитизации алмаза.
2. Изучены особенности наноабляции при различном составе и давлении окружающей газовой среды. Продемонстрировано, что существенное влияние на процесс наноабляции оказывает акваслой, присутствующий на поверхности алмаза в нормальных условиях. В его отсутствие (при давлении  $\sim 10^{-5}$  торр) скорость травления возрастает в  $\sim 20$  раз. Установлено, что при более низких давлениях  $\lesssim 10^{-5}$  торр) скорость

наноабляции пропорциональна концентрации молекул в окружающей атмосфере.

3. В экспериментах в условиях внешнего нагрева обнаружено, что зависимость скорости наноабляции от температуры образца следует закону Аррениуса. При этом энергия активации наноабляции составляет около 0.1 эВ/атом, что в 25 раз меньше энергии активации термического окисления.
4. Для различных лазерных источников измерены скорости наноабляции алмаза в зависимости от плотности энергии, длины волны излучения, а также длительности лазерного импульса. Установлено, что в отличие от обычной абляции, наноабляция является фотостимулированным процессом - скорость удаления материала  $r$  зависит от плотности лазерной энергии  $F$  как  $r \sim F^s$ , где показатель  $s$  зависит от длины волны излучения и длительности импульса. В частности, обнаружено, что при ИК облучении травление поверхности алмаза не имеет места. При использовании излучения видимого и УФ спектральных диапазонов (193 нм - 515 нм) наблюдаются два режима наноабляции, определяемые длительностью  $\tau$  лазерных импульсов. При  $\tau \gtrsim 1$  пс скорость наноабляции пропорциональна концентрации носителей, возбужденных излучением, тогда как для фемтосекундных импульсов ( $\tau \approx 100$  фс) эта зависимость носит квадратичный характер.
5. Установлено, что при увеличении частоты следования импульсов вплоть до  $f = 500$  кГц величина скорости удаления материала при фиксированной плотности энергии не меняется, что открывает новые возможности в разработке методов высокопроизводительной нанообработки алмаза.
6. Проведенные исследования позволили предложить фотохимический механизм протекания процесса наноабляции, который подразумевает лазерно-индуцированное фотовозбуждение электронной системы алмаза в течении импульса и, как следствие, переход электронов, составляющих ковалентные связи в несвязывающие или антисвязывающие состояния. Активированные таким образом атомы вступают в реакцию с атмосферным кислородом, адсорбированным на поверхности, причем вероятность отдельного акта окисления существенно выше, чем для неактивированного атома. Образующиеся молекулы оксидов угле-

рода - летучи и десорбируются, что является причиной постепенного формирования кратера в зоне лазерного воздействия.

7. Предложены модели каскадной и параллельной активации атомов углерода на алмазной поверхности. На основе этих моделей и данных по ионизации алмаза лазерным излучением получены оценки вероятности окисления отдельного фотоактивированного атома углерода. Указанная вероятность оказалась близкой к 1 для УФ и видимого коротковолнового излучения как для фемтосекундных, так и для наносекундных импульсов. Для 515 нм излучения вероятность вступления активированного углерода в реакцию с кислородом существенно меньше  $\sim 10^{-5}$ , что свидетельствует о важности взаимодействия света с кислородсодержащими реагентами.

## Глава 5. Лазерная графитизация поверхности алмаза

В предыдущих Главах описано воздействие импульсного излучения на алмаз (i) в режиме многоимпульсной абляции, которая подразумевает, что поверхность образца графитизирована, и (ii) в режиме наноабляции, при которой графитизированный слой не возникает совсем. Настоящая Глава посвящена экспериментам по, собственно, графитизации алмаза под действием лазерного импульса. Обычно реализуются два режима этого процесса.

Это, во-первых, одноимпульсная графитизация, когда интенсивность излучения настолько высока, что алмазная решетка полностью разрушается уже после первого импульса. Это происходит, если интенсивность лазера  $F$  превышает определенный порог - одноимпульсный порог графитизации  $F_g^s$ . Тогда включается нелинейное взаимодействие и даже низкое собственное поглощение (переходы зона - зона) существенно увеличивается, что приводит к быстрому нагреву материала в течение одного импульса до температуры графитизации  $T_g$  и, соответственно, к тепловой графитизации.

В настоящей Главе также рассмотрен процесс многоимпульсной, или аккумуляционной, графитизации, при которой изменения в алмазной решетке копятся от импульса к импульсу относительно медленно, и могут быть замечены и идентифицированы как графитизация поверхности лишь при достаточно высоких дозах облучения. Этот процесс имеет место при более низкой интенсивности ( $F < F_g^s$ ). Для аккумуляционной графитизации алмаза обычно требуется значительное число лазерных импульсов, причем это число увеличивается при уменьшении  $F$ . В этом режиме происходят постепенные изменения в алмазе. Обычно подобные процессы сводятся к «эффекту накопления» (см. [198; 199] и ссылки там), который заключается в накоплении необратимых изменений структуры материала и, как следствие, его свойств. Но как экспериментальные особенности, так и механизм накопительной графитизации алмаза далеки от полного изучения и понимания.

## 5.1 Графитизация поверхности высокоинтенсивным одиночным импульсом

**Одноимпульсный порог графитизации алмаза и нелинейное поглощение.** Указанные режимы имеют важное сходство. В обоих режимах фемтосекундный импульс воздействует непосредственно на исходную алмазную решетку. Для случая многоимпульсного аккумуляционного облучения это утверждение очевидно, но оно верно и для высокоинтенсивного одноимпульсного облучения. Действительно, 100 фс лазерный импульс характеризуется длительностью, сравнимой с периодом колебаний решетки. Как следствие, передача энергии импульса происходит быстрее, чем возможная перестройка решетки, что устраняет эффект положительной обратной связи, когда хвост импульса взаимодействует с материалом, модифицированным лидирующей частью этого импульса.

Важным моментом здесь является механизм диссипации энергии света в неповрежденном алмазе. При высокой интенсивности лазера, когда требуется только 1 импульс для графитизации, преобладает нагрев решетки через многофотонное поглощение. Например, для 800 нм импульса и плотности энергии  $F = 10 \text{ Дж/см}^2$  индуцированная температура оценивается как  $\Delta T \approx \beta_{800} F^4 / \tau^3 / c_d \sim 10^4 \text{ K}$  ( $\beta = 4 \cdot 10^{-39} \text{ см}^5/\text{Вт}^3$  - коэффициент многофотонного поглощения,  $c_d = 1.75 \text{ Дж/см}^3 / \text{K}$  - удельная теплоемкость алмаза [151]). По-видимому, этого достаточно для обеспечения полной термической графитизации и сопровождающей ее абляции. В случае второй гармоники оценка нагрева  $\Delta T$  дает аналогичный результат:  $\Delta T \approx \beta_{400} F^2 / \tau / c_d \sim 10^4 \text{ K}$  для  $F = 12 \text{ Дж/см}^2$  ( $\beta_{400} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ см/Вт}$  [45]). Обе оценки в целом согласуются с экспериментом: при облучении 800 нм и 400 нм порог абляции за один импульс составляет  $F_g^s \sim 10 \text{ Дж/см}^2$  (см. данные на рис. 5.14).

Стоит отметить, что для  $\lambda = 266 \text{ нм}$  предполагаемая величина  $F_g^s$  находится в некотором расхождении с наблюдениями. Действительно, в этом случае энергия фотона достаточно высока, чтобы обеспечить прямой оптический переход через запрещенную зону  $E_g^d \simeq 7.1 \text{ эВ}$  [200]). В результате, в случае 266 нм вероятность двухфотонного поглощения намного выше, чем для 400 нм:  $\beta_{266} \approx 0,9 \cdot 10^{-9} \text{ см/Вт}$  [45; 158]. Соответственно, плотность энергии, необходимая для достижения повышения температуры на  $10^4 \text{ K}$  через многофотонное поглощение, составляет всего около  $2 \text{ Дж/см}^2$ . Между тем, измеренное значение  $F_{th}^s$  близко к  $5 \text{ Дж/см}^2$ , что должно приводить к существенному перегреву решетки:  $\Delta T \sim 8 \cdot 10^4 \text{ K}$ .

**Скорость абляции алмаза в одноимпульсном режиме** также определяется механизмом поглощения. Интересно сравнить абляцию после появления графитоподобного слоя (многоимпульсный режим) с абляцией исходного алмаза (одноимпульсный режим). Первый, как уже отмечалось, определяется поглощением света в графитизированном хорошо поглощающем поверхностном слое (Глава 3). Во втором случае скорость абляции определяется плазмой, возбуждаемой в алмазе через нелинейное поглощение самим импульсом, и, как будет показано, ограничивается взаимодействием лазерного импульса с ней же.

На рисунке 5.1 сравниваются экспериментальные кривые скорости абляции  $r_a(F)$  для обоих режимов. В случае абляции исходной поверхности величина  $r_a$  представляет собой фактически глубину  $D$  кратера, образованного при облучении одним лазерным импульсом. В случае абляции графитированной поверхности, кратер был получен в многоимпульсном режиме, затем скорость абляции была рассчитана путем деления глубины кратера на количество лазерных импульсов  $N$ , исключая этап накопления:  $r_a = D/(N - N_g)$  (о накопительном / аккумуляционном этапе см. раздел 5.2).

В главе 3 обсуждалось, что абляция графитизированной поверхности является термостимулированным процессом и скорость абляции следует логарифм-

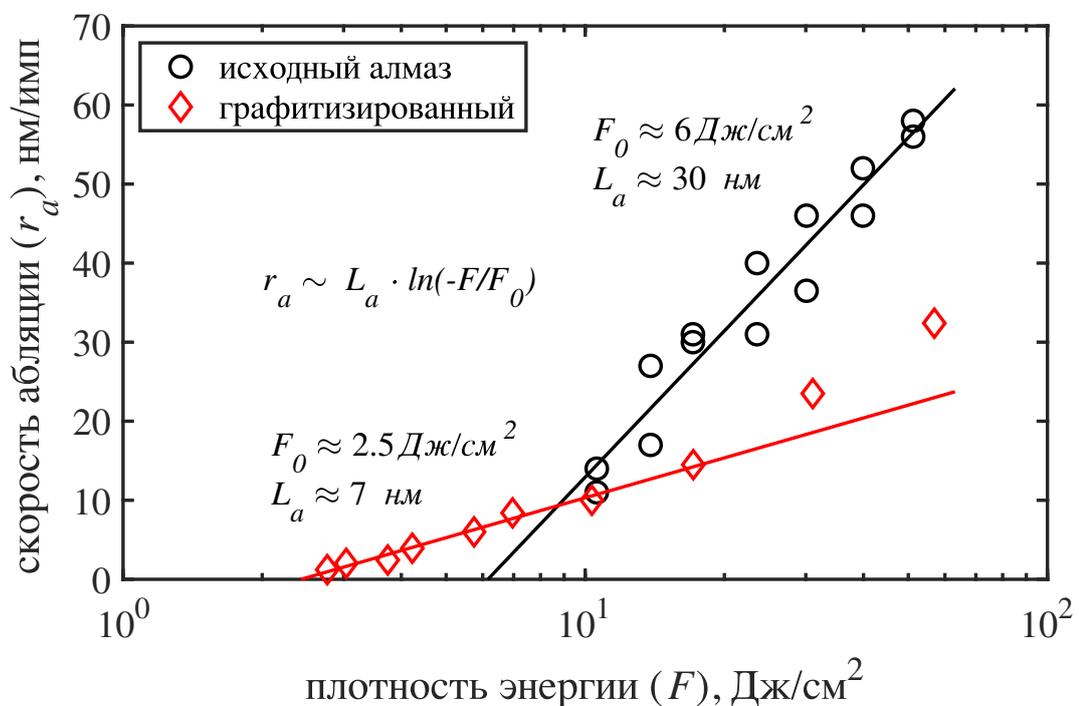


Рисунок 5.1 — Скорость удаления материала в зависимости от плотности лазерной энергии для многоимпульсной абляции (когда графитоподобный слой уже появился) и одноимпульсной абляции алмаза (в его отсутствие).

мической зависимости:  $r_a \simeq L_a \cdot \ln(-F/F_0)$  [201]. Величина  $L_a \simeq 7$  нм - глубина проникновения тепла в мишень - для фемтосекундных импульсов в основном определяется линейным поглощением света в графитизированном материале. Данные, полученные при одноимпульсном облучении показывают, что зависимость  $r_a(F)$  также может быть хорошо аппроксимирована логарифмической зависимостью (рис. 5.1). По аналогии с многоимпульсным режимом можно предположить, что глубина исходной алмазной абляции зависит от глубины проникновения света в мишень, т.е. в алмаз. Эта величина составляет около  $L_a \simeq 30$  нм и, очевидно, не определяется ни линейным поглощением ( $\alpha_{400} \simeq 2 \text{ см}^{-1}$ ), ни двухфотонным поглощением ( $\alpha_{eff} \approx \beta_{400} \cdot F/\tau \simeq 10^3 \text{ см}^{-1}$ ). Причина такого поведения, по сути, та же, что и в многоимпульсном режиме при взаимодействии с графитом - эффект плазменного зеркала - отражение падающего лазерного излучения плотной плазмой.

При облучении графитизированной поверхности свет взаимодействует с множеством  $\pi$ - электронов ( $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ). А в случае изначально непроводящего алмаза  $e-h$  пары создаются самим светом. Чтобы графитизировать алмаз, концентрация плазмы должна достигать высокой величины, которая сравнима с таковой в графите. Например, 400 нм импульс при плотности энергии  $F = 10 \text{ Дж/см}^2$  создает  $N_e \approx \beta_{400} \cdot F^2/\tau/E_g \approx 1.8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$   $e-h$  пар. В этих условиях плазменная частота достигает значения около  $\hbar\omega_p \simeq 5 \text{ эВ}$  и, таким образом, в видимом диапазоне она становится полностью отражающей. Во время импульсного воздействия такая плазма концентрируется вблизи поверхности и тем самым ограничивает проникновение оптического поля в кристалл, и глубокие слои алмаза остаются неповрежденными. Модель Друде-Лоренца для бесстолкновительной плазмы дает коэффициент экстинкции  $k_{400} \simeq -2.5$  и глубину скин-слоя  $\sim 25 \text{ нм}$ , который близок к экспериментальному значению  $L_a$  для абляции исходного алмаза.

Следует подчеркнуть, что из обсуждаемых результатов не следует запрет на лазерную графитизацию внутренних областей алмазного кристалла. Ее нетрудно достичь при фокусировке вглубь кристалла (см. обсуждение акумуляционной графитизации в приповерхностном слое, раздел 5.2, а также работы [85; 156]). Также нужно отметить, что при использовании УФ излучения, которое экранируется менее эффективно, удастся наблюдать проникновение света в кристалл на глубину  $\sim 1 \text{ мкм}$  и связанную с этим «объемную» графитизацию (см. текущий раздел).

**Структура лазерно-графитизированного углерода для разных кристаллографических ориентаций облучаемой грани.** В значительной степени интерес к локальной графитизации алмаза связан с потенциальной возможностью создания углеродных  $sp^2/sp^3$  композитов. Необходимо отметить, тем не менее, что кристаллическое совершенство лазерно-графитизированной фазы довольно низкое. Известные на сегодня работы посвящены воздействию на грань (100). Рамановская микроспектроскопия идентифицирует модифицированный лазером алмаз на этой грани как неупорядоченную форму углерода [12; 121], которая намного ближе к стеклоуглероду, чем к высокоориентированному пиро-литическому графиту (HOPG) [122]. По существу, лазерно-графитизированный алмаз представляет собой смесь аморфного углерода с преимущественной  $sp^2$ -гибридизацией связей, который смешан с нанокристаллическим графитом с размером зерна  $\approx 3$  нм [122; 123].

Одной из целей данного исследования являлось улучшение кристаллического совершенства графитизированной фазы, получаемой при лазерной обработке алмазов. Для этого была исследована структура лазерно-графитизированного слоя, формируемого на грани (111). Ее графитизация предпочтительна с точки зрения совершенства получаемого графита, поскольку энергетически выгодный переход алмаз-графит описывается как преобразование двух плоскостей алмаза (111) в плоскость графита (0001) [202]. В результате, графит на поверхности алмаза всегда стремится ориентироваться так, что его базальная плоскость (0001) совпадает с плоскостью (111) алмаза, независимо от кристаллографической ориентации графитизированной поверхности [203]. Таким образом, графит на поверхности (111) имеет минимальные внутренние напряжения, что должно способствовать улучшению его кристаллической структуры; а именно, увеличению размера кристаллитов и уменьшению количества аморфной фазы. Следует отметить, что образование высокоориентированного графита на поверхности (111) было предсказано с помощью моделирования молекулярной динамики, выполненного как для для стационарного нагрева в печи [204], так и для импульсного лазерного нагрева [205]. Однако, соответствующие эксперименты по графитизации грани (111) с помощью лазера ранее не проводились.

**Особенности эксперимента.** Этот пробел был восполнен в экспериментах по одноимпульсному облучению алмаза третьей гармоникой фемтосекундного

Ti:sapp лазера ( $\tau = 120$  фс,  $\lambda = 266$  нм). Однократное воздействие ультракороткого импульса гарантировало, что лазерный свет будет взаимодействовать только с алмазом, но не с модифицированным излучением фазой. Длина волны ультрафиолетового излучения обеспечивала эффективное возбуждение электронной подсистемы алмаза и ее минимальный перегрев благодаря относительно слабому поглощению на свободных носителях. Фокусное расстояние асферической линзы составляло 35 мм, а соответствующая апертура луча -  $N_A = 0.1$ . Радиус гауссова пучка в фокальной плоскости составлял  $\approx 2$  мкм по уровню  $1/e$ . Плотность лазерного излучения варьировалась в диапазоне  $F \sim 1 - 100$  Дж/см<sup>2</sup>.

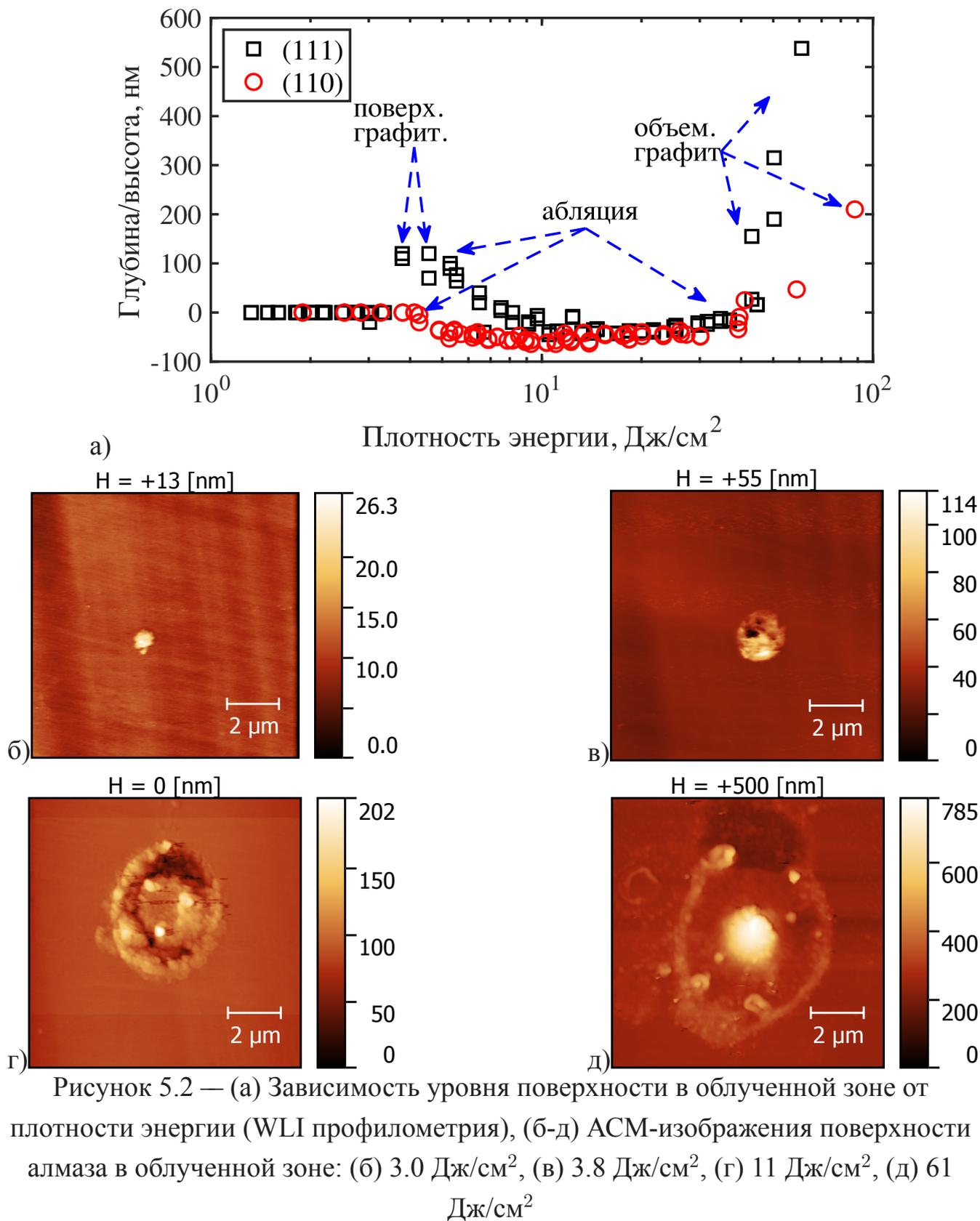
Образец алмаза имел размеры ( $\approx 3 \times 3 \times 0.3$  мм) и был получен скалыванием пластинки с природного кристалла типа IIa вдоль плоскости (111). Структура модифицированного лазером слоя анализировалась с помощью рамановской спектроскопии с длиной волны возбуждения 473 нм и просвечивающей электронной микроскопии. Рельеф поверхности после лазерной обработки исследовался с использованием трех методов: атомно-силовой микроскопии, оптической профилометрии белого света и сканирующей электронной микроскопии.

Помимо основного образца с ориентацией поверхности (111), в экспериментах по абляции в качестве контрольных образцов использовались механически отполированные подложки (100) и (110), вырезанные из природных алмазов.

**Профиль поверхности аблированных кратеров.** АСМ и WLI профилирование показало, что лазерное облучение не только создавало кратер, но при определенных условиях облучения грани (111) могло вызывать вспучивание поверхности внутри зоны облучения. Рисунок 5.2а демонстрирует зависимость уровня поверхности в центре лазерного пятна от плотности энергии. Отрицательные значения соответствуют образованию кратера; положительные значения соответствуют появлению поверхностного вспучивания. Последнее возникает в результате расширения графитизированного материала и обусловлено его меньшей массовой плотностью по сравнению с алмазом. Данный эффект наблюдался ранее на алмазоподобных пленках [206], но на алмазе обнаружен впервые. Типичные изображения двумерного профиля поверхности, полученные при разных значениях  $F$ , показаны на рисунке 5.2б-д.

Поверхностное вспучивание возникало при плотности энергии, превышающей порог графитизации ( $F_{gr}^{(111)} \approx 3$  Дж/см<sup>2</sup>). Из-за этого размер графитизированной области был заметно меньше, чем размер пучка (рис. 5.2б). При

минимальном воздействии высота вспучивания была небольшой ( $\sim 10$  нм), но с увеличением  $F$  она быстро росла и достигала высоты  $\sim 150$  нм. Первый режим имел место при  $F < F_{abl}^{(111)} \approx 4$  Дж/см<sup>2</sup> и связан с «чистой» графитизацией поверхности, при которой удаление материала пренебрежимо мало.



Второй режим развивался при увеличении энергии воздействия, благодаря чему лазерный нагрев инициировал абляцию. При этом удаление материала вызывало постепенное уменьшение уровня вспучивания, который понижался тем сильнее, чем выше была плотность энергии (рис. 5.2а). При  $F \sim 8$  Дж/см<sup>2</sup> уровень графитизированной поверхности падал ниже уровня исходной поверхности. Другими словами, вспучивание исчезало и внутри облученной зоны появлялся кратер. Глубина кратера достигала своего максимального значения при еще более интенсивном воздействии:  $\sim 15$  Дж/см<sup>2</sup>. При  $F \approx 20$  Дж/см<sup>2</sup> эта тенденция обращалась вспять, и при  $F \approx 50$  Дж/см<sup>2</sup> поверхностное вспучивание возникало повторно. Оно было намного выше первого и превышало 0.5 мкм (рис. 5.2д). Наиболее вероятным образом, формирование высокого графитизированного возвышения объясняется графитизацией относительно толстого приповерхностного слоя алмаза, который заметно отличается от графитизации поверхности (первый и второй режимы).

В последнем случае трансформация алмаз-графит происходит на поверхности алмаза или, точнее, на границе раздела между алмазом и воздухом или между алмазом и графитизированным материалом. В результате нагревания алмаз разрушается вблизи этой границы раздела. Новые слои алмаза вовлекаются в графитизацию только когда граница раздела приблизится к ним непосредственно. В результате, графитизированная фаза двигается вглубь образца относительно медленно.

Напротив, объемная графитизация происходит, по-видимому, сразу во всем возбужденном / нагретом приповерхностном слое и становится возможной при гораздо более высоких значениях температуры, а значит интенсивности лазерного излучения. По нашим оценкам, в этих условиях свет проникает в алмаз на глубину до  $\sim 1$  мкм, и графитизация такого толстого слоя проявляется во вспучивании микрометровой же высоты.

Нужно отметить, что в режиме объемной графитизации интенсивность излучения была достаточно высокой, чтобы инициировать пробой воздуха, который существенно искажал лазерный пучок и образовывал явный ореол вокруг графитизированной зоны [207] (рис. 5.2д). Таким образом, графитизация алмазной грани (111) развивалась в трех режимах: безабляционная графитизация, обычная абляционная графитизация и объемная графитизация (рис. 5.2а). В то же время, ни для (100), ни для (110) кристаллографической ориентации безабляционной графитизации и связанного с ней вспучивания поверхности обнаружено не было. Оба

референтных образца алмаза показали идентичное абляционное поведение, описанное ранее [157; 208]. Оно характеризуется более высоким значением порога графитизации ( $F_{gr}^{(110)} \approx 4$  Дж/см<sup>2</sup>), причем абляционный кратер возникал одновременно с графитизацией поверхности:  $F_{abl}^{(100)} \approx F_{gr}^{(100)}$  (и  $F_{abl}^{(110)} \approx F_{gr}^{(110)}$ ). При этом порог удаления материала не зависел сильно от ориентации облучаемой поверхности:  $F_{abl}^{(100)} \sim F_{abl}^{(110)} \sim F_{abl}^{(111)}$ . Другие особенности абляции (скорости и режим объемной графитизации) также были практически идентичными. Нужно подчеркнуть, что при облучении поверхности объемная графитизация ранее не наблюдалась ни для одной ориентации.

**Рамановские спектры и их интерпретация.** Рисунок 5.3 демонстрирует типичные спектры комбинационного рассеяния для описанных режимов графитизации алмазной грани (111). На спектре неповрежденного алмаза присутствует один интенсивный «алмазный» пик 1333 см<sup>-1</sup>. Безабляционный режим графитизации ( $F = 4.6$  Дж/см<sup>2</sup>) характеризовался появлением узкого  $G$  пика ( $\Gamma_G \approx 25$  см<sup>-1</sup>), в то время как  $D$  и  $D'$  пики были относительно слабыми и едва различимыми. В целом этот спектр близок к спектру хорошо ориентированного пиролитического графита (НОРГ) [209] (для прямого сравнения типичный спектр НОРГ также помещен на рисунке 5.3). При низких значениях плотности ( $F = 7.5$  Дж/см<sup>2</sup>) абляционного режима пик  $G$  все еще остается узким. Однако  $D$  и  $D'$  пики становятся намного более отчетливыми. При дальнейшем увеличении плотности энергии спектры комбинационного рассеяния приобретают характерные черты графитизированного (100) алмаза: пики  $D$  и  $G$  расширяются до  $\sim 100$  см<sup>-1</sup>), что обычно интерпретируется как образование неупорядоченного нанокристаллического графита [209]. Степень этого беспорядка уменьшалась в режиме объемной графитизации. Ширина пиков  $D$  и  $G$  сужалась (рис. 5.3,  $F = 60.9$  Дж/см<sup>2</sup>), и соответствующие спектры напоминали спектры алмаза, графитизированного при малых интенсивностях воздействия.

Таким образом, при оптимальной энергии лазерного импульса происходит трансформация (111) алмаза в графитовую фазу с высокой степенью кристаллического совершенства, близкую к НОРГ по спектру комбинационного рассеяния. Следует подчеркнуть, что ничего подобного не было обнаружено при лазерной графитизации (100) или (110) алмазов ни в этом, ни в более ранних исследованиях (см. например [12; 85; 122; 123; 169; 210]). Типичные спектры комбинационного рассеяния для (100) грани, облученной при различных плотностях энергии,

представлены на рисунке 5.4). Минимальное значение ширины  $G$  пика было обнаружено при  $F \approx 53$  Дж/см<sup>2</sup> и составило  $\Gamma_G \sim 90$  см<sup>-1</sup>.

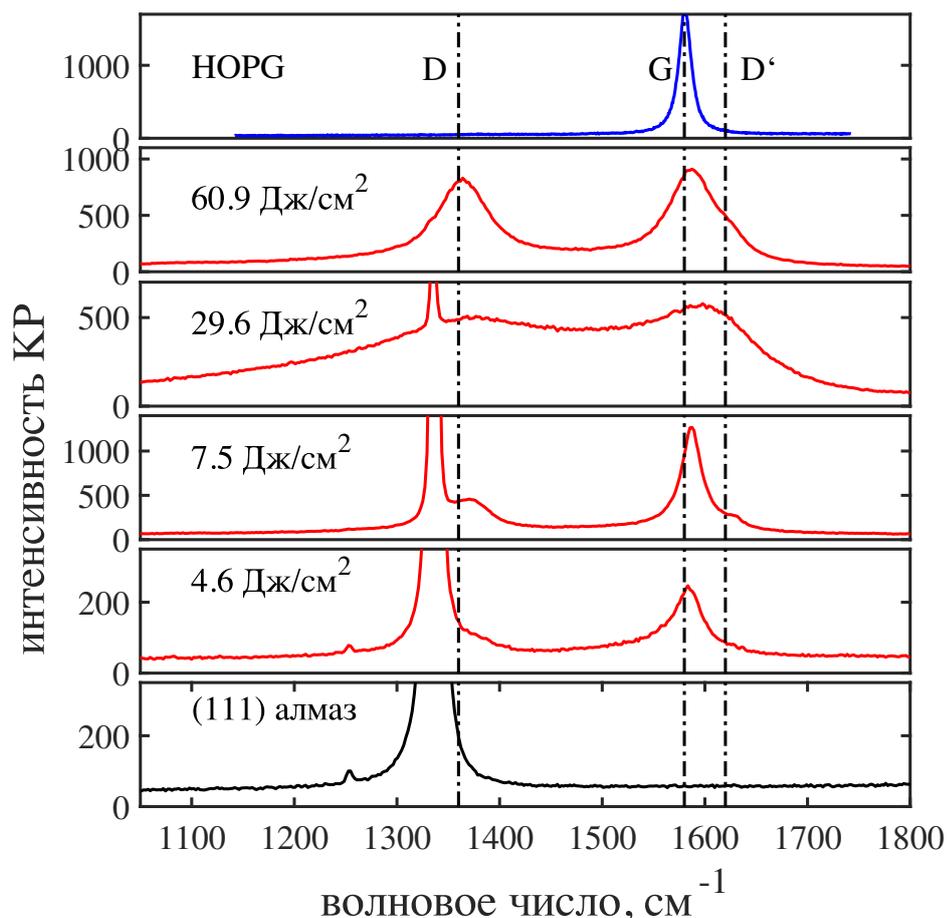


Рисунок 5.3 — Спектры комбинационного рассеяния графитизированного (111) алмаза при различной плотности лазерного излучения. Нижний спектр относится к необработанному алмазу. Верхний спектр приведен для сравнения и относится к монокристаллическому HOPG.

**Рамановские зависимости.** Оптимальные, с точки зрения близости структуры графитизированной фазы к структуре графита, условия лазерной обработки алмаза (111) были найдены путем отслеживания базовых параметров  $D$  и  $G$  пиков. Рисунок 5.5 показывает эволюцию этих параметров при варьировании плотности энергии. Положение ( $\nu_G$ ) и ширина ( $\Gamma_G$ )  $G$  пика определялись путем стандартной аппроксимации данных гауссовой функцией [54]. Средний размер графитовых нанокристаллов оценивался по формуле  $L_a \approx 4.4 \cdot I(G)/I(D)$  [нм] [54; 209]. Значение толщины графитизированного слоя  $d$  было рассчитано по интенсивности комбинационного рассеяния:  $I/I_0 = (1 - R)^2 \cdot \exp(-2\alpha d)$ , где  $I$  и  $I_0$  -

это амплитуды КР алмазных пиков, измеренные на графитизированной и исходной поверхностях соответственно;  $\alpha = 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  - коэффициент поглощения графита, а  $R = 0.5$  - его коэффициент отражения [211]. Коэффициент 2 учитывает прохождение света через графит в двух направлениях. Следует отметить, что эти измерения не могли быть выполнены в режиме объемной графитизации, поскольку в этих условиях графитизированный слой становился непрозрачным и алмазный пик исчезал. Хотя такой расчет является приблизительной оценкой, он хорошо коррелирует с прямым измерением толщины графита с использованием WLI микроскопии и окислительного удаления графитовой фазы с поверхности (см. раздел 3.2).

Рисунок 5.5 показывает, что в безабляционном режиме графитизированный слой быстро рос, пока не достигал толщины  $\sim 200 \text{ нм}$ . В режиме абляции величина  $d$  постепенно уменьшалась, что говорит о том, что испарение в этом диапазоне

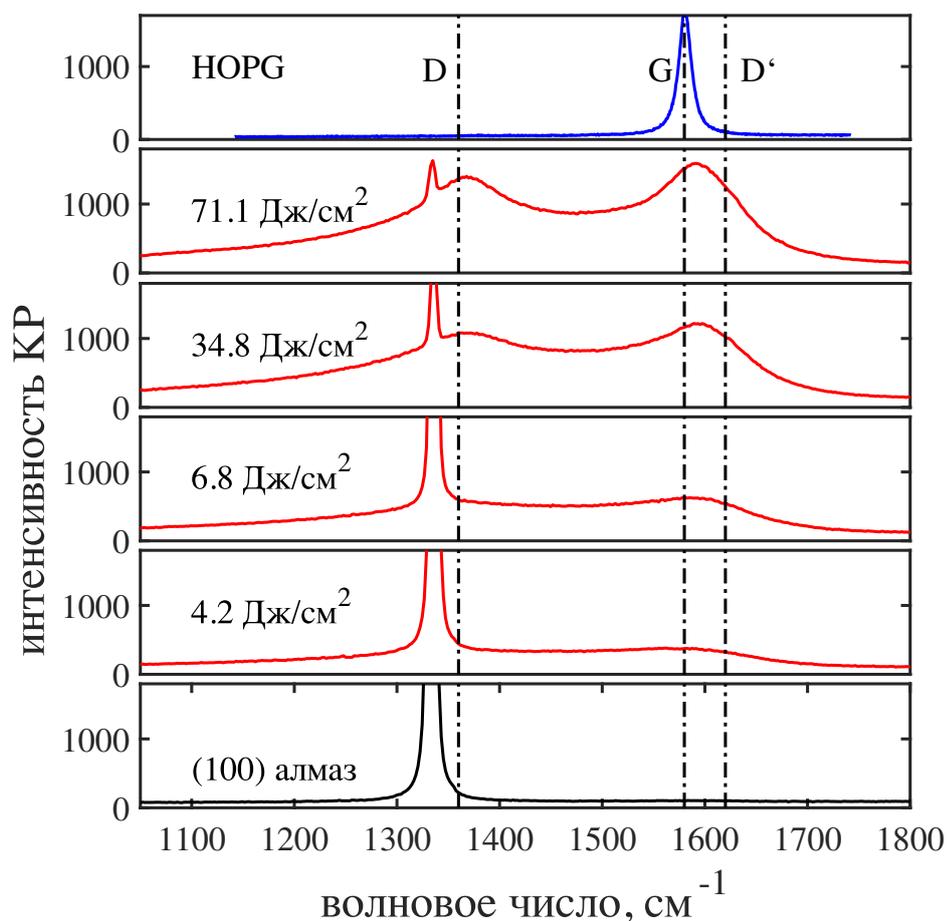


Рисунок 5.4 — Спектры комбинационного рассеяния графитизированного (100) алмаза при различной плотности лазерного излучения. Нижний спектр относится к необработанному алмазу. Верхний спектр приведен для сравнения и относится к монокристаллическому HOPG.

энергий было более эффективным, чем графитизация. Наконец, эта тенденция снова изменилась при  $F > 10 - 20$  Дж/см<sup>2</sup>, что указывает на постепенное развитие объемной графитизации.

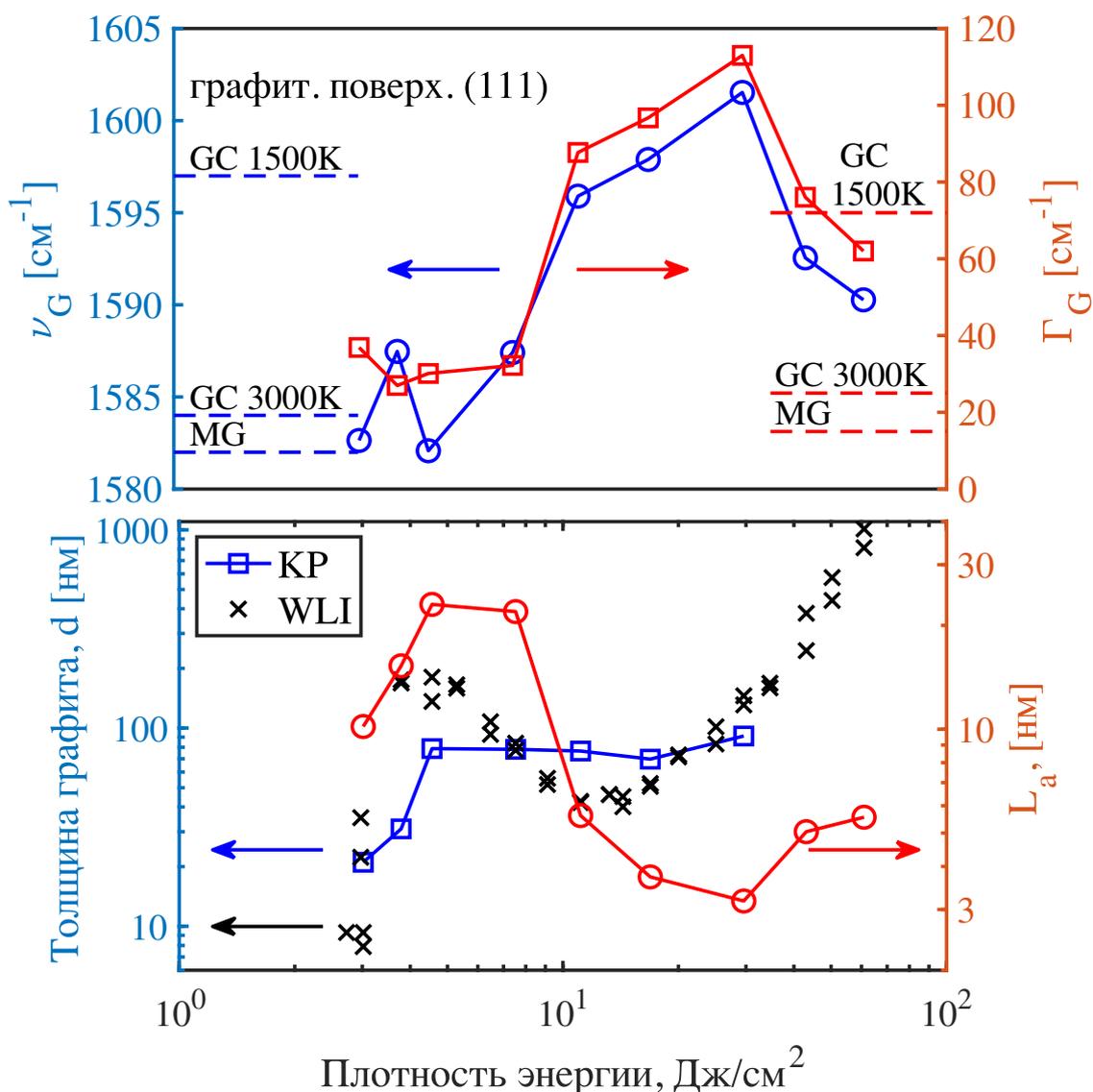


Рисунок 5.5 — Зависимости параметров спектров комбинационного рассеяния и толщины графитизированного слоя от плотности энергии. Верхняя панель: положение  $G$  пика ( $\nu_G$ , синие кружки) и его ширина ( $\Gamma_G$ , красные квадраты). Пунктирные линии обозначают типичные уровни указанных величин для графитового монокристалла (MG) и стеклоуглерода (GC), отожденного при различных температурах (1500К и 3000К) [53]. Нижняя панель: толщина графитизированного слоя ( $d$ , синие квадраты), рассчитанная из данных КР спектра и размер нанокристалла ( $L_a$ , красные кружки), полученный из соотношения интенсивностей  $D$  и  $G$  пиков. Черные крестики обозначают значения  $d$ , измеренные непосредственно с помощью WLI микроскопии.

Наблюдаемая эволюция толщины графитизированного слоя хорошо коррелирует с эволюцией значений  $\nu_G$ ,  $\Gamma_G$  и  $L_a$ , которые также изменялись синхронно с увеличением  $F$ . При низких значениях плотности энергии ( $F < 10$  Дж/см<sup>2</sup>) размер графитовых нанокристаллов в графитизированном слое достигал 20-25 нм,  $\nu_G \approx 1585$  нм и  $\Gamma_G \approx 30$  см<sup>-1</sup>. Эти значения типичны для образцов хорошо отожженного стеклоуглерода и близки к характеристикам монокристаллического графита [53] (см. значения  $\nu_G$  и  $\Gamma_G$  для MG и GC3000K на рисунке 5.5). Таким образом, низкоинтенсивная ( $F \approx 3 - 5$  Дж/см<sup>2</sup>) фемтосекундная лазерная обработка позволяет получать структурно качественные графитовые включения субмикронного размера, внедренные в грань (111) алмазной подложки.

При повышенной плотности потока лазерная графитизация характеризовалась резким уменьшением размера кристаллитов ( $L_a < 5$  нм). В свою очередь, это вызывало заметное красное смещение  $G$  пика и его четырехкратное уширение. В терминах комбинационного рассеяния структура модифицированного углерода становилась аморфной и напоминала слабо отожженный стеклоуглерод [53] (см. значения  $\nu_G$  и  $\Gamma_G$  для GC1500K на рисунке 5.5). Этот переход имел место при  $\sim 10$  Дж/см<sup>2</sup>, когда толщина графитового слоя была минимальной.

**СЭМ инспекция.** СЭМ визуализация подтвердила, что графитизированный слой состоит из графитовых нанокристаллов (рис. 5.6). Они напоминали тонкие чешуйки с боковым размером около 100 нм (рис. 5.6а,б). Мы проверили адгезию этих чешуек к подложке и обнаружили, что их можно легко поцарапать стальной иглой. (При этом, как иллюстрирует рисунок 5.6, часть графитизированной фазы была перемещена наконечником иглы из зоны облучения и оказалась за ее пределами). Низкая адгезия свидетельствует о том, что чешуйки графита (111) на самом деле ориентированы вдоль плоскости алмаза (111). Кроме того, в абляционном режиме и, в частности, в режиме объемной графитизации, полученный графит мог расслаиваться сам из-за динамических напряжений, вызванных быстрым расширением графитизирующегося слоя (рис. 5.6в).

Интересно отметить, что высококачественный графит был также обнаружен под отслоившимся аморфно-подобным углеродом. На этих участках СЭМ показала наличие поверхности типичной для образцов НОРГ. Графитизированный материал состоял из ориентированных вдоль поверхности алмаза, относительно больших и тонких графитовых листов, которые, в свою очередь, состояли, по-видимому, из нескольких графеновых слоев (рис. 5.6г).

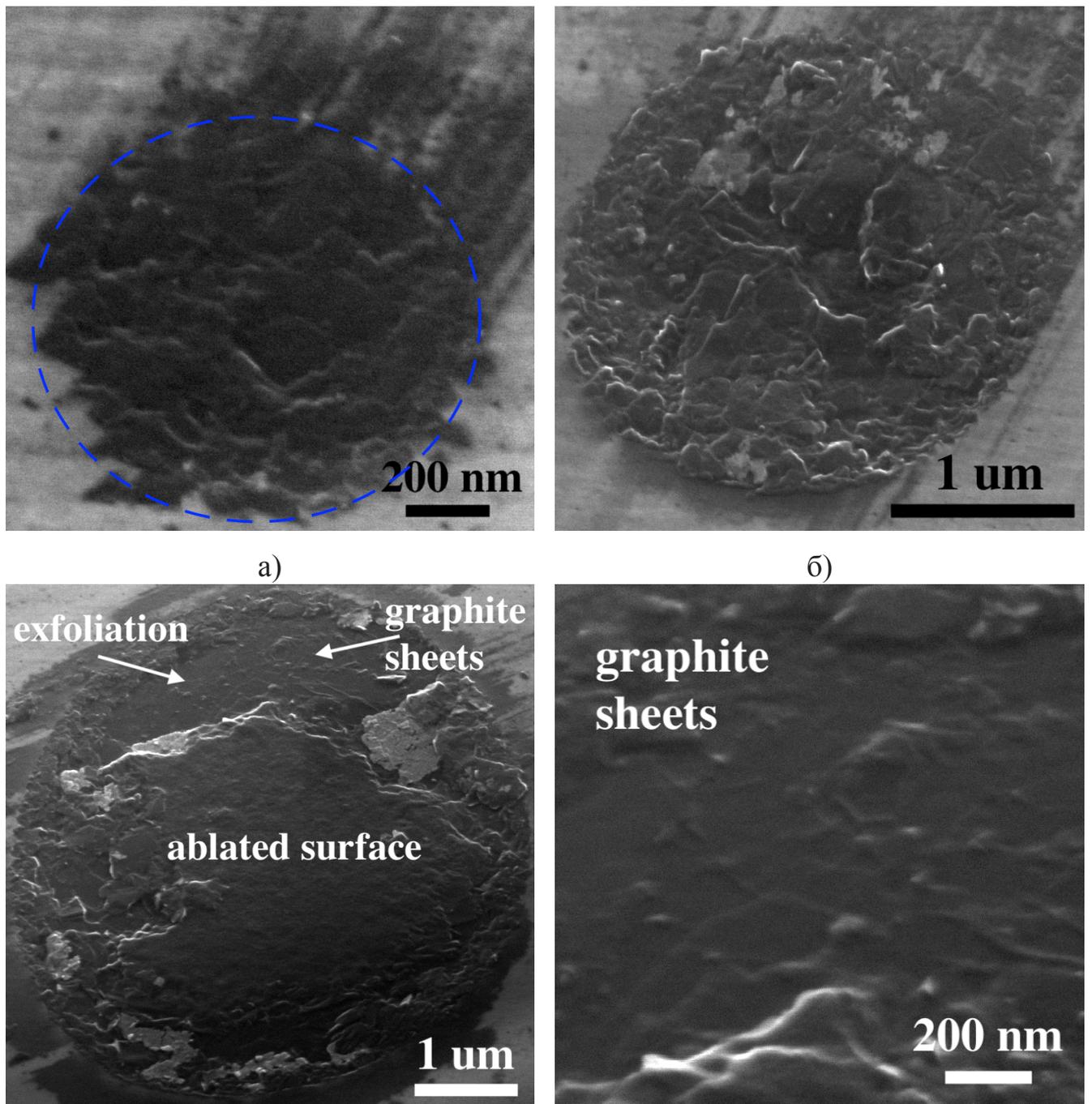


Рисунок 5.6 — СЭМ изображения поверхности облученного алмаза при различных значениях плотности энергии: (а)  $3.8 \text{ Дж/см}^2$ , (б)  $4.6 \text{ Дж/см}^2$ , (в-г)  $17 \text{ Дж/см}^2$ ; (в) общий вид пятна и (г) его отслоившаяся часть. Синий кружок обозначает зону лазерного воздействия. Графитовые полосы, лежащие вне этой зоны, являются результатом механического царапания образца (подробности см. в тексте).

**ПЭМ инспекция.** Структура графитизированного слоя также была проанализирована с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Тонкая пластинка ( $< 100 \text{ нм}$ ) была вырезана перпендикулярно поверхности образца и утонена с

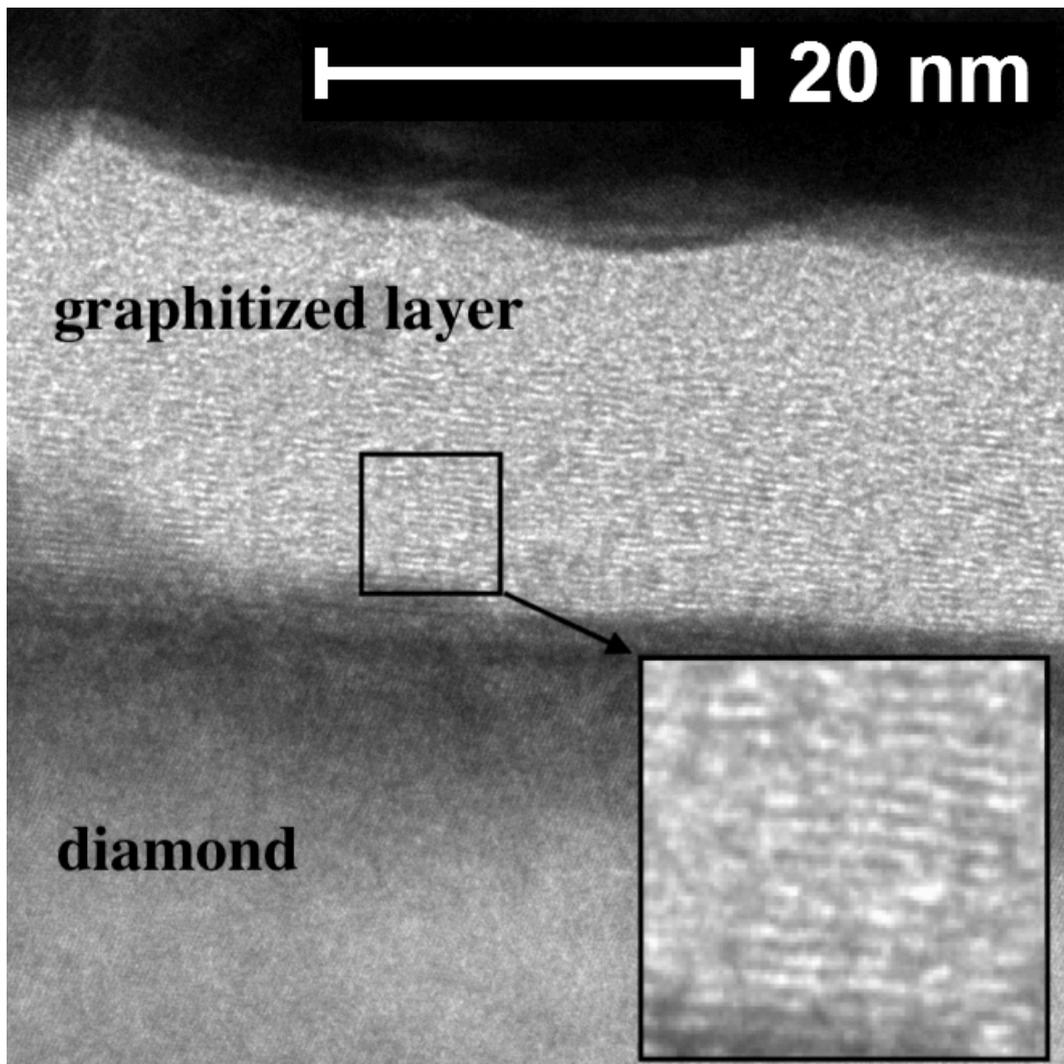


Рисунок 5.7 — ПЭМ изображение лазерно-графитизированного слоя на (111) грани алмаза ( $F = 3.8 \text{ Дж/см}^2$ ).

помощью сфокусированного ионного пучка. Таким образом, ПЭМ изображение показывает поперечный срез графитизированного слоя на алмазе (рис. 5.7). Темный контраст сверху соответствует защитному слою платины. Видно, что при  $F = 3.8 \text{ Дж/см}^2$  толщина модифицированного слоя составляет  $\sim 20 \text{ нм}$ , что хорошо согласуется с профилометрическими измерениями для этой плотности энергии (рис. 5.5). При этом лазерно-графитизированный углерод структурно упорядочен и состоит из графеновых слоев, параллельных поверхности образца. Нужно отметить, что степень упорядоченности оказывается высокой в окрестности границы раздела графитизированный слой - алмаз, где структура графитизированного материала близка к пиролитическому графиту. Упорядоченность постепенно уменьшается к поверхности, и верхняя часть ( $\sim 5 \text{ нм}$ ) графитизированного слоя, по-видимому, в значительной мере аморфна.

## 5.2 Аккумуляционная графитизация алмаза при многоимпульсном низкоинтенсивном облучении

**Экспериментальные сложности изучения аккумуляционной графитизации.** Кроме одноимпульсного режима, в котором излучение взаимодействует с неповрежденным алмазом, возможно многоимпульсное облучение в тех же условиях. Как уже отмечалось, большинство работ в области многоимпульсного воздействия на поверхность алмаза были сосредоточены на режиме развитой испарительной абляции, отличающемся относительно высокой скоростью удаления материала ( $> 1$  нм / импульс) [10; 157; 208; 212]. В этом режиме свет взаимодействует с хорошо поглощающим слоем графита. Эта картина очевидно неуместна, пока графитоподобный слой не сформирован и лазерное излучение воздействует на прозрачный для видимого излучения алмаз. Представленные ниже эксперименты направлены в первую очередь на понимание основных особенностей и механизмов возникновения этой графитоподобной фазы при относительно низких интенсивностях облучения, когда графитизация развивается от импульса к импульсу и необходимые для графитизации дозы облучения заметно превышают 1 импульс.

В начале облучения лазерные импульсы возмущают электронную подсистему неповрежденного кристалла, которая имеет непрямой переход  $\simeq 5.4$  эВ и, таким образом, может эффективно поглощать видимый и инфракрасный свет только с помощью нелинейных процессов. В таком случае, как было показано в [131], рассеиваемая энергия не так велика, чтобы включить процесс тепловой графитизации при умеренных плотностях энергии. Тем не менее, постепенный рост количества графитизированного материала имеет место, поскольку только он может привести к появлению графитизированной макрообласти, возникающей, как показывают эксперименты, после длительного облучения. Эта скрытая стадия, которую обычно называют стадией накопления или аккумуляции [156], требует лучшего понимания.

Проблема заключается в том, что не существует прямого экспериментального способа определения и измерения скорости графитизации в процессе накопления. Очень малые и медленные индуцированные излучением изменения в решетке алмаза заметно не влияют ни на поверхностные, ни на оптические свойства среды в лазерном пятне до появления графитизированной микрообласти.

Эксперименты, описанные ниже, основаны на идее, что о средней скорости этих наноразмерных изменений можно судить по продолжительности латентной стадии.

Основными целями были (i) проверить обоснованность этого подхода, (ii) установить функциональную зависимость между скоростью аккумуляционной графитизации и энергией воздействия и (iii) получить достоверную оценку этой скорости.

**Зависимость величины многоимпульсного порога абляции от длительности импульса** является важной характеристикой аккумуляционной графитизации, которая позволяет судить о ее механизмах. Одним из общепринятых способов определения многоимпульсного порога абляции лазерным излучением какого-либо материала является следующий. Строится зависимость скорости абляции от плотности энергии в пучке, подобно показанной на рисунке 3.3б. Точка пересечения интерполяции построенной кривой и оси абсцисс определяется как порог абляции. Можно ожидать, что его величина существенно меняется от образца к образцу, поскольку оптические и теплофизические свойства значительно варьируются как в случае природных, так и в случае синтетических алмазов. Однако, для поликристаллического алмаза величину порога абляции трудно определить даже для конкретного образца. Процесс развития абляции алмаза вблизи порога существенно нестабилен и при этих интенсивностях очень сложно построить и интерполировать абляционную кривую. К тому же, не вполне очевидно, что именно характеризовал бы этот порог: минимальную энергию, необходимую для инициации графитизации, или минимальную энергию, необходимую для поддержания абляции графитизированной поверхности.

Поэтому в наших экспериментах использовался другой способ нахождения порога абляции, который более релевантно характеризовал взаимодействие излучения с алмазом. Для нескольких ( $\sim 10$ ) точек на поверхности образца экспериментально определялась плотность энергии, при которой в течение нескольких сотен импульсов не наблюдалось никаких изменений на облучаемом участке поверхности образца. Усредненная величина характеризовала порог абляции.

Усредненные значения, определенного таким образом для различных лазерных систем порога абляции показаны на рисунке 5.8. Видно, что величина порога абляции приблизительно постоянна для коротких импульсов (до 10 пс), а

затем растет с увеличением длительности импульса. Исключение составляет резкое уменьшение порога для наносекундного эксимерного лазера, что объясняется относительно высоким одно- и двухфотонным поглощением алмаза в УФ диапазоне спектра (рис. 1.1). Анализ зависимости на рисунке 5.8 показал, что порог абляции алмаза приблизительно пропорционален корню четвертой степени из величины длительности импульса. Отметим, что данная зависимость существенно слабее, чем ожидаемая пропорциональность корню квадратному из длительности импульса, обусловленная увеличением потерь энергии на теплопроводность. Причем, объяснить данное расхождение спектральной зависимостью поглощения алмаза невозможно. Действительно, при гипотетическом использовании микросекундного лазера с длиной волны порядка 500нм, наблюдалось бы уменьшение величины порога, поскольку поглощение алмаза в видимой области больше, чем в ИК диапазоне. Т.е. полученная зависимость величины порога отличалась бы от традиционной еще сильнее.

Объяснить эту присущую алмазу особенность можно, если принять во внимание вероятностный характер процесса модификации (аккумуляционной графитизации) структуры алмаза. Вероятность элементарного акта графитизации подчиняется бальцмановской статистике, и, следовательно, количество графит-

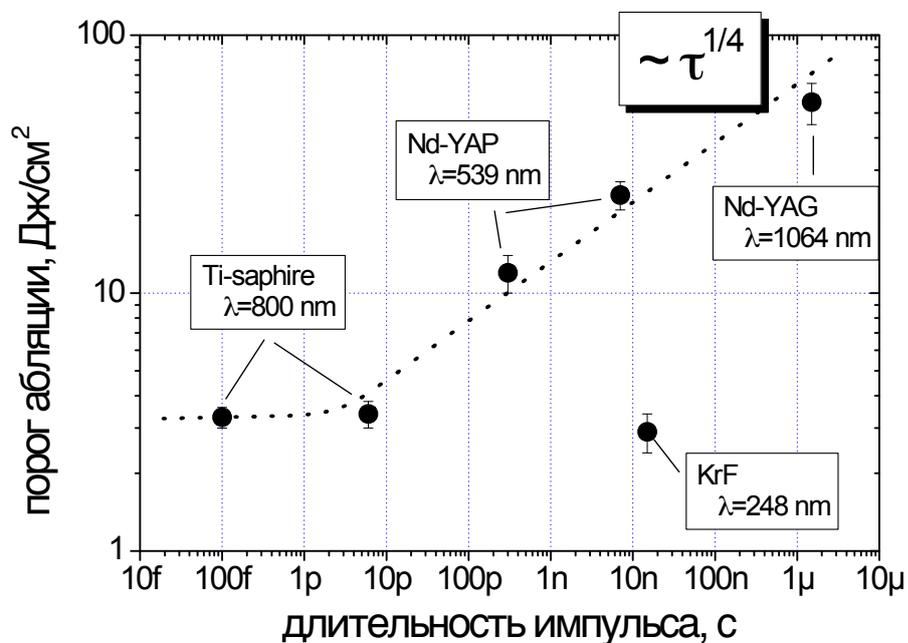


Рисунок 5.8 — Порог абляции поликристаллических алмазных пластин для различных лазеров.

тизованной фазы при лазерном облучении зависит не только от температуры лазерного нагрева, но и от промежутка времени, в течении которого поддерживается эта температура. Для того чтобы накопить необходимое количество графитизированного материала, вызвать скачок поглощения и макрографитизацию необходимо поддерживать более низкую температуру в течении длительного времени (длинные импульсы) или более высокую в течении меньшего времени (короткие импульсы). Т.е. порог абляции уменьшится тем сильнее, чем длиннее импульс, что согласуется с наблюдаемыми фактами (рис. 5.8).

### **Особенности экспериментов по изучению аккумуляционной графитизации.**

В экспериментах использовались фемтосекундные лазерные импульсы ( $\tau = 100$  фс). Исследованы как поверхностный, так и приповерхностный режимы лазерной графитизации. Формирующиеся изменения в облученных областях фиксировались с помощью оптической микроскопии как на просвет (при облучении объема), так и в отраженном свете (при воздействии на поверхность).

При фокусировке вглубь кристалла использовалась основная гармоника  $\text{Ti:sapp}$  лазера. Лазерное излучение фокусировалось под поверхность образца асферической линзой с фокусным расстоянием 35 мм. Глубина фокусировки составляла около 200 мкм. Поскольку в этих условиях становятся существенными нелинейные искажения пучка, при экспериментах в массиве кристалла для корректного измерения интенсивности излучения внутри образца применялась интерферометрическая микроскопия (раздел 1.2). Сильно поглощенные графитовые капли легко обнаруживались внутри прозрачной алмазной матрицы, когда они достигали диаметра  $\sim 1$  мкм (рис. 5.9, нижняя вставка). Нужно отметить, что в разных точках облучения положение этих капель стохастически менялось, но всегда находилось в пределах лазерной каустики.

В экспериментах по облучению поверхности (рис. 5.10а) кроме основной гармоники использовались 2-я и 3-я. Два кристалла  $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$  (ВВО) служили для их генерации. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца асферической кварцевой линзой с фокусным расстоянием 35 мм. Распределение интенсивности имело почти гауссов профиль и диаметр пучка составлял 2-4 мкм в зависимости от длины волны. Спектр оптического поглощения используемого образца приведен на рисунке 5.10б. Спектр получен на монохроматоре MS2001 (Solar III), снабженном фотоумножителем.

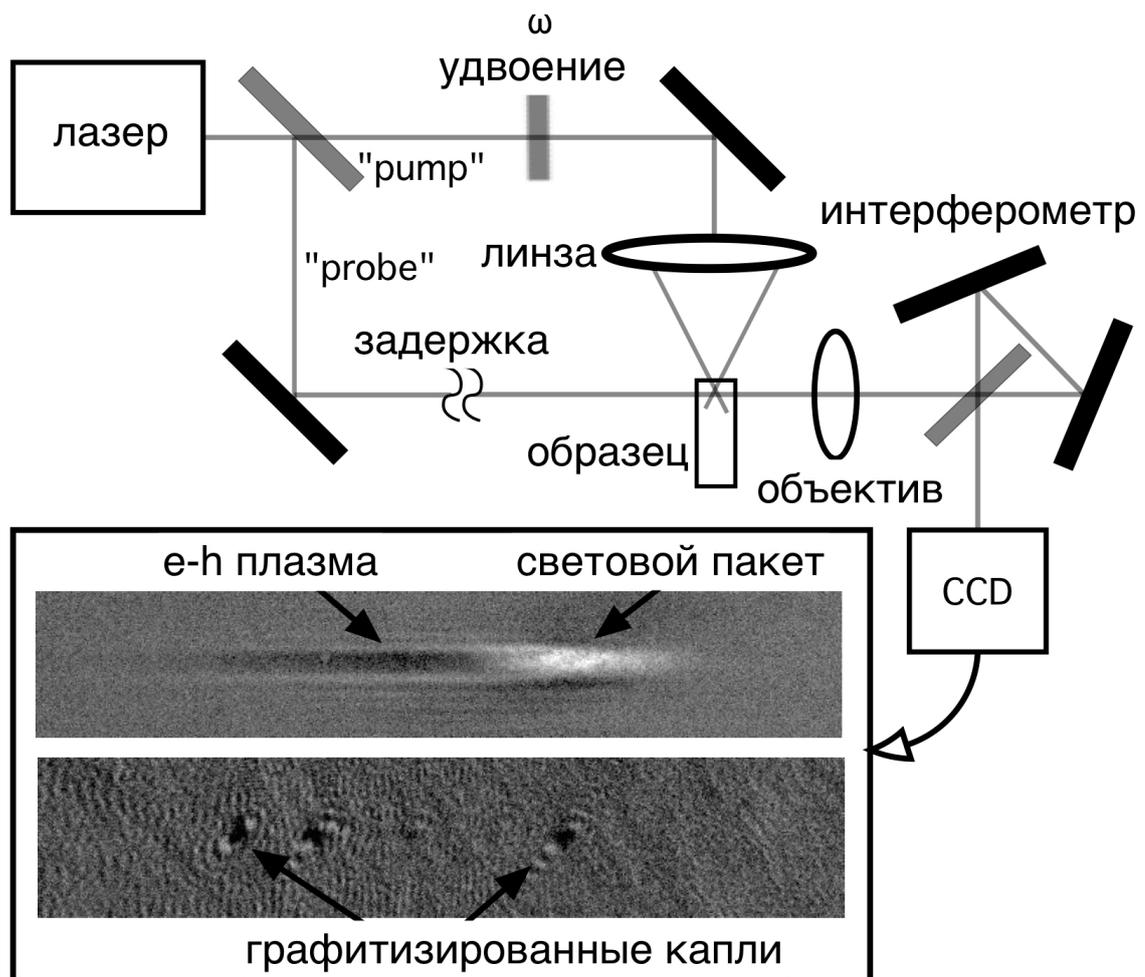


Рисунок 5.9 — Экспериментальная установка. На вставке показаны снимки, полученные с помощью ПЗС-камеры: интерферометрическое изображение распространения светового импульса и созданной электронной плазмы (верхняя панель); оптическое изображение графитизированных капель микрометрового размера внутри лазерной каустики (нижняя панель).

Кристалл облучался с плотностью энергии в диапазоне  $0.1 - 100 \text{ Дж/см}^2$ , вызывая наноабляцию (при облучении поверхности), одно- или многоимпульсную графитизацию (в обеих конфигурациях облучения). Скорость поверхностной абляции (наноабляции) характеризовалась рутинными измерениями с помощью профилометра белого света.

**Картина развития аккумуляционной графитизации.** Пример эволюции поверхности, облучаемой лазером, когда величина интенсивности недостаточна для того, чтобы повредить кристалл сразу после первого импульса, показан на рисунке 5.11. Она состоит из двух частей. Первый этап длится  $N_g$  импульсов и в течение этого времени отражательная способность поверхности в зоне воздействия

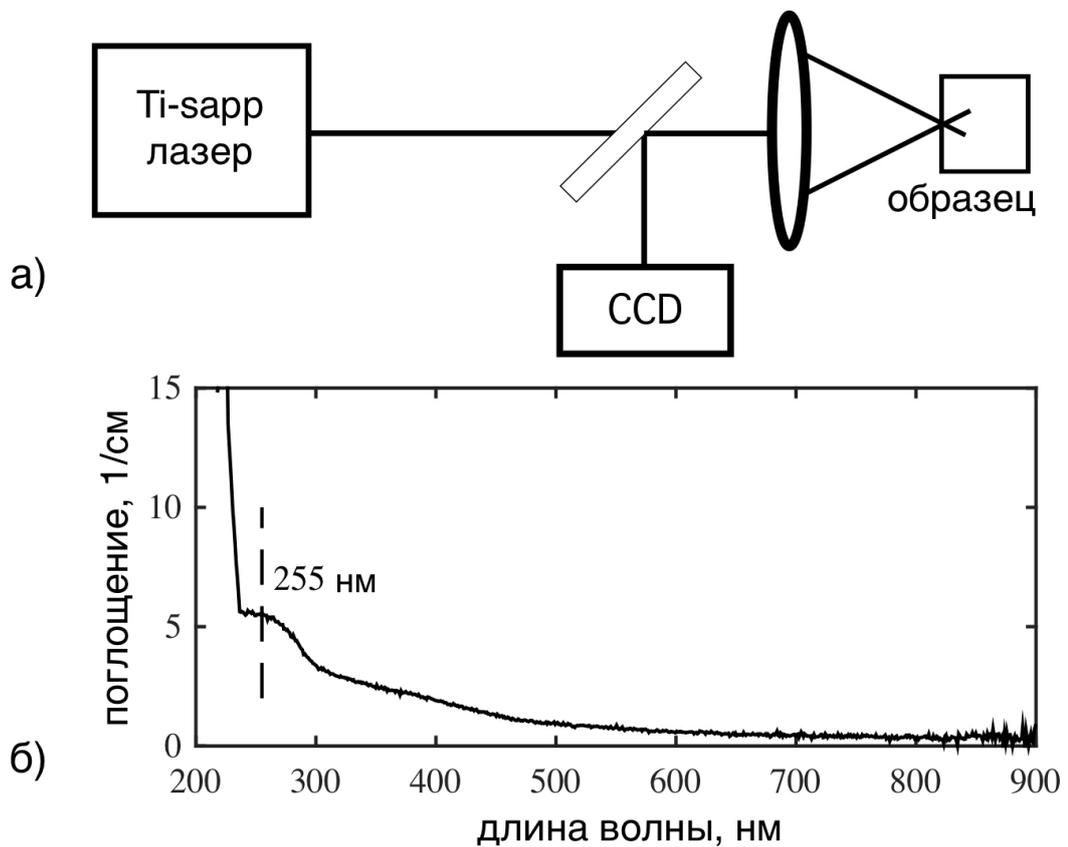


Рисунок 5.10 — (а) экспериментальная установка; (б) спектр поглощения алмазного образца.

остается постоянной. Затем, как демонстрирует приведенная последовательность изображений, наступает вторая фаза, характеризующаяся образованием в центре лазерного пятна поглощающей зоны. Диаметр данной зоны при ее появлении составляет  $\sim 1$  мкм, что собственно и позволяет ее увидеть. Затем интенсивность отраженного света достаточно быстро падает, потому что изначально графитизированное пятно быстро растет до нескольких микрон и блокирует почти весь луч.

Этот эксперимент показывает, что процесс окончательного формирования графитоподобного слоя носит взрывообразный характер. Причина состоит в том, что поглощение алмазной и графитоподобной фазы отличается на несколько порядков. Т.е. при появлении определенного количества неалмазной фазы поглощение лазерного излучения, а значит и температура поверхности резко увеличивается в течении одного импульса и происходит графитизация макрообласти, т.е. области, заметной оптическими средствами. Именно этот момент фиксируется в эксперименте, считается моментом графитизации и определяет длительность первой скрытой стадии графитизации.

Методологически, ее продолжительность, то есть количество лазерных выстрелов, необходимых для получения заметного повреждения кристалла, из-

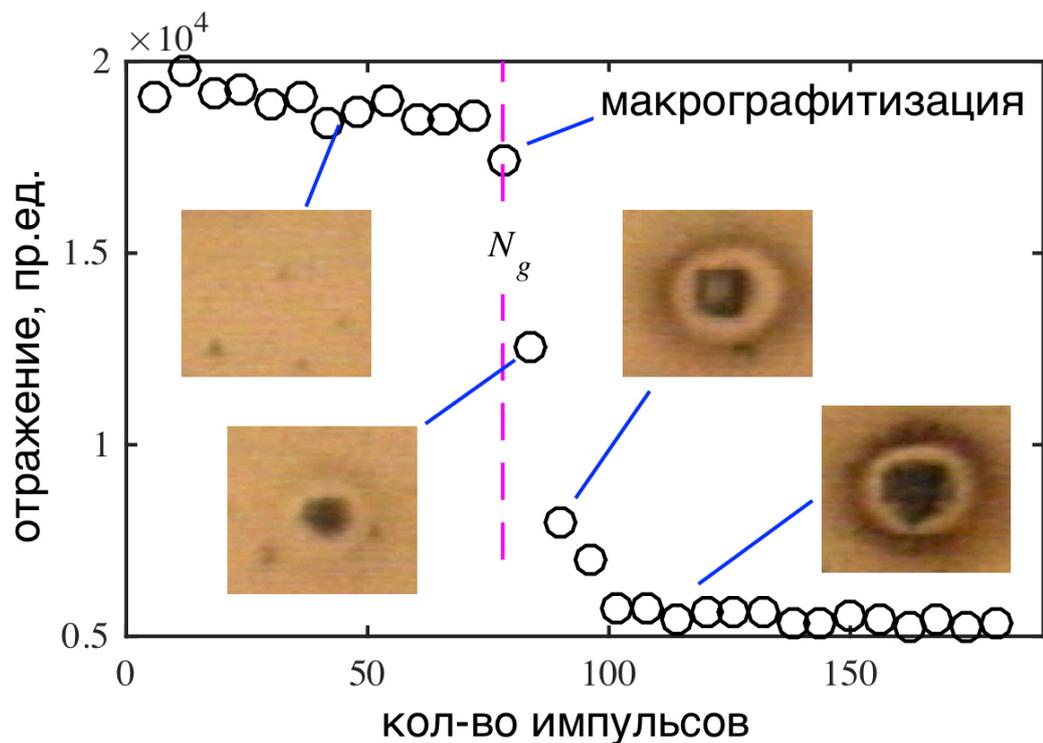


Рисунок 5.11 — Эволюция отражающей способности поверхности алмаза при фемтосекундном лазерном воздействии ( $\lambda = 400$  нм,  $F = 3$  Дж/см<sup>2</sup>). Вставки - изображения зоны воздействия и ее окрестностей - демонстрируют состояние поверхности.

мерялась с использованием двух различных методов. Первый, фактически описан выше и использует оптическую микроскопию, которая позволяет обнаружить сильно поглощающую графитизированную зону, когда она достигает размера  $\sim 1$  мкм. В эксперименте при фиксированной плотности энергии  $F$  различные точки образца облучались с постепенно возрастающим числом импульсов  $N$ . После этого поверхность исследовалась под микроскопом и для данной  $F$  определялась минимальная доза воздействия  $N_g$ , необходимая для графитизации поверхности.

Однако подобная *ex situ* визуализация имеет серьезный недостаток, заключающийся в том, что различные участки образца могут характеризоваться совершенно разными критическими дозами  $N_g$ . В качестве альтернативы была применена *in situ* процедура, тогда как микроскопия использовалась только для ее дополнительной проверки. Суть этой процедуры состоит в том, что с помощью ПЗС-камеры детектировался лазерный свет, отраженный от поверхности образца. Это позволяло непрерывно, от импульса к импульсу, контролировать состояние поверхности. В случае объемной графитизации микроскопические наблюдения проводились *in situ*.

**Модель аккумуляционной графитизации.** В работе [131] была представлена модель лазерно-стимулированного образования и роста графитовых наночастиц (нанокпель), которые рассматриваются как зародыши (эффективные поглощающие центры) инициирующие в итоге тепловую графитизацию алмазной решетки. Будучи принятой в качестве отправной точки, эта модель описывает накопительную стадию лазерной графитизации алмаза как постепенную эволюцию неалмазных нанокластеров от точечных размеров до микроразмерных капель и позволяет провести экспериментальную оценку скорости аккумуляционной графитизации. Согласно этой модели, графитовые капли увеличивают свой диаметр от импульса к импульсу в результате аллотропной трансформации соседних слоев алмаза. Будучи такими маленькими, капли, по-видимому, не мешают друг другу и, как следствие, равномерно заполняют зону облучения, которая имеет размер, по крайней мере,  $\sim 1$  мкм.

Следуя идеям Дэвиса и Эванса [56], рост отдельной графитовой капли рассматривается как графитизация алмаза в ее окрестностях и является автокаталитическим процессом. Это означает, что трансформация решетки инициируется на точечных существующих изначально зародышах и характеризуется продвижением волны от них. В исходном кристалле эти зародышевые центры представляют собой изначально существующие в решетке структурные дефекты или их кластеры. Когда графитизированная область достигает нанометрового размера, графитизация инициируется на границе раздела алмазной и графитоподобной фаз.

Прямое лазерное создание нового центра графитизации в алмазе маловероятно. Таким образом, и скрытые, и очевидные проявления графитизации считаются результатом роста существующей графитовой капли, а не появления новых капель. Предполагается, что несколько (или множество) крошечных графитовых капель в структуре алмаза постепенно и независимо друг от друга растут под действием лазерного излучения.

Очевидными механизмами этого процесса являются (i) нагрев собственно алмаза за счет нелинейного поглощения излучения и (ii) теплопередача от частицы графита, которая линейно поглощает часть энергии лазерного импульса. При этом, как будет показано ниже, первый механизм неэффективен при интенсивностях облучения, характерных для аккумуляционной графитизации, а второй - неэффективен на начальной стадии роста. Таким образом, температура графитовой капли, нагретой импульсным излучением, сильно зависит от ее размера и каплю нанометрового размера нагреть до температуры графитизации сложно.

Именно поэтому существует стадия аккумуляционной графитизации, в течении которой передаваемая в среду мощность относительно низка, а значит крайне низка скорость графитизации - скорость роста графитовых зародышей.

**Экспериментальный подход для характеристики скорости аккумуляционной графитизации.** Как уже отмечалось, растущие графитовые кластеры не наблюдаются непосредственно оптическими методами, поскольку они чрезвычайно малы, особенно на начальной стадии - их размер порядка естественных дефектов в монокристалле алмаза. Поэтому, для того, чтобы характеризовать скорость модификации решетки алмаза на аккумуляционной стадии, использовалась ее длительность, то есть число  $N_g$  лазерных импульсов, необходимых для получения капель микронного размера.

Рост капли можно рассматривать как двухэтапный процесс. На первом этапе с продолжительностью  $N_1$  импульсов графитизация алмаза происходит путем лазерно-стимулированной перестройки решетки. Механизм этой перестройки является отдельным вопросом, который будет обсужден ниже. Как только радиус капли  $b$  достигает некоторого критического значения  $b_c$ , а его температура превышает температуру графитизации  $T_g \approx 2000K$ , становится возможной термическая графитизация, скорость роста резко возрастает и появляются капли микронного размера, которые можно увидеть с помощью оптической микроскопии. Вот почему количество лазерных импульсов  $N_2$ , необходимых для второй стадии, намного меньше, чем  $N_1$ . Тогда полное число импульсов облучения  $N_g \approx N_1$ . Соответственно, в первом приближении скорость роста капли может быть посчитана как:

$$r_g = b_c/N_1 \approx b_c/N_g \quad (5.1)$$

В действительности, линейная зависимость размера капли от дозы облучения является очень грубой оценкой. Поскольку накопительная фаза заканчивается быстрой взрывоподобной графитизацией, растущий кластер взаимодействует со светом, рассеивая мощность, которая в решающей степени зависит от текущего размера кластера. Таким образом, вряд ли можно ожидать, что его кинетика роста, независимо от природы модификации/графитизации алмазной решетки, будет линейной. Однако в первом приближении значение  $N_g$  может быть взято как мера скорости структурных изменений в решетке  $r_g \sim 1/N_g$  при фиксированной плотности потока лазерного излучения. Таким образом, измерение количества выстрелов  $N_1 + N_2 = N_g$ , необходимых для появления микроураза алмаза при

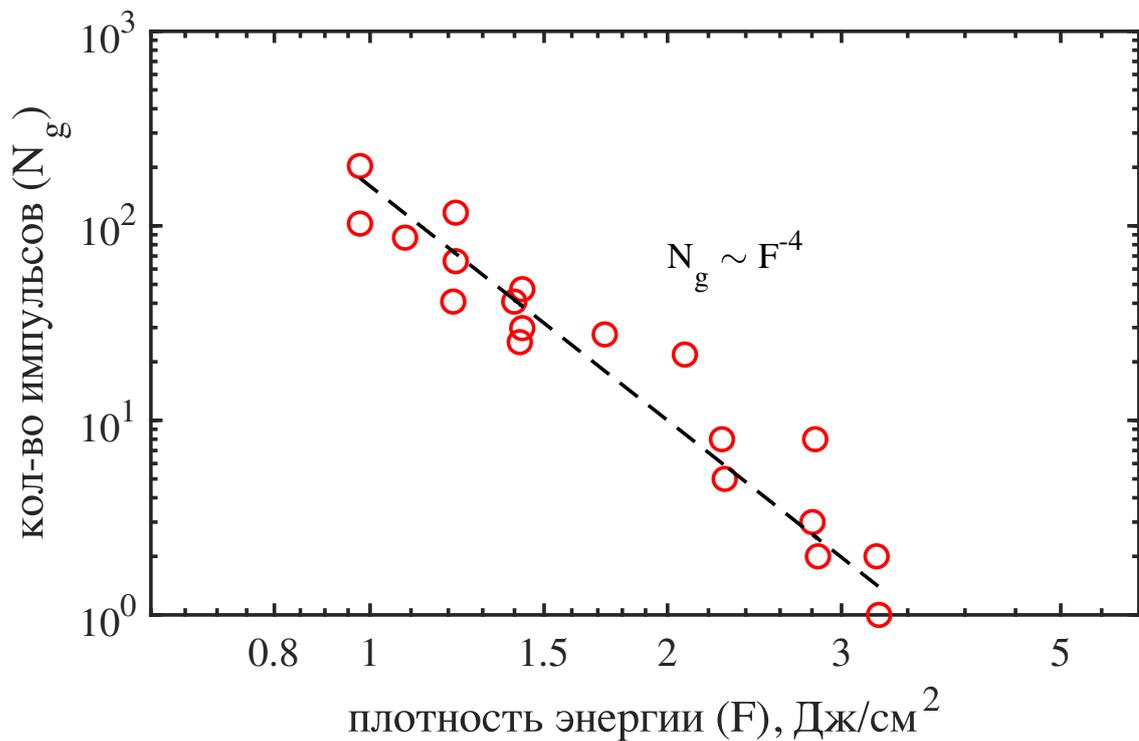


Рисунок 5.12 — Количество лазерных импульсов, необходимое для появления микрографитовых капель в приповерхностном слое алмаза.

данной  $F$ , позволяет установить связь между скоростью графитизации и основными параметрами лазерного излучения.

**Аккумуляционная графитизация в приповерхностном слое алмаза.** В первую очередь возникает вопрос, который заключается в следующем: связана ли функционально скорость графитизации, т.е. продолжительность аккумуляционной фазы (например, выраженная в терминах значения  $N_g$ ) с интенсивностью лазерного излучения. Если нет, то процесс лазерного повреждения алмазной решетки является стохастическим. В противном случае лазерное воздействие в соответствующих условиях вызывает относительно небольшие, но упорядоченные накопительные структурные изменения в решетке.

Зависимости  $N_g$  от величины плотности лазерной энергии  $F$  для основной гармоники приведены на рисунке 5.14. Эти данные характеризуют графитизацию в приповерхностном слое алмаза. Хотя, как уже указывалось, инициация графитизации оказывается очень неустойчивой и величина  $N_g$  имеет большой разброс для различных точек поверхности, представленные данные показывают четкую нелинейную связь между  $N_g$  и  $F$ : чем сильнее поле, тем быстрее графитизация, стимулированная лазерным облучением. При этом, видно, что только для  $F \approx F_g^s = 3.5$  Дж/см<sup>2</sup> достаточно одного выстрела для графитизации алмаза.

Для меньших плотностей энергии проявляется эффект накопления, и для  $F \approx 1$  Дж/см<sup>2</sup> требуется около 100 лазерных импульсов для получения видимых капель графита. Полученная зависимость  $N_g(F)$  близка к полиному четвертой степени.

$$r_g \sim F^4 \quad (5.2)$$

Зависимость 4-ой степени от интенсивности излучения характерна для ионизации алмаза 800 нм излучением, для которой при фемтосекундной длительности импульса поглощение алмаза является 4-х фотонным процессом [45]. Как было обнаружено, ни туннелирование, ни обратное тормозное поглощение излучения не играют заметной роли в процессе возбуждения электронной подсистемы алмаза при  $F \leq 10$  Дж/см<sup>2</sup> (см. Главу 2). В результате, концентрация носителей  $N_e$ , возбужденных с помощью импульсов с длиной волны 800 нм, ведет себя в соответствии с хорошо известным степенным законом:

$$N_e \sim F^4 \quad (5.3)$$

Равная степень в полиномах (5.2) и (5.3) позволяет допустить, что

$$r_g \sim N_e \quad (5.4)$$

т.е., что аккумуляционная фаза графитизации алмаза в объеме определяется прямым фотоповреждением связей атомов в решетке, которое, в свою очередь, определяется многофотонной ионизацией алмаза.

**Возможность фотостимулированных процессов при аккумуляционной графитизации.** Вообще говоря, участие фотопроцессов в графитизации, которая может быть рассмотрена как химическая реакция, не запрещено. Считается, что на начальной стадии, особенно в случае ультракоротких импульсов, существенное влияние на характер лазерной графитизации могут оказывать неравновесные фотостимулированные процессы, связанные с генерацией/рекомбинацией неравновесных носителей. Этому в последнее время посвящено несколько теоретических работ [26; 205; 213; 214].

Когда свет поглощается, передаваемая энергия продвигает электрон в зону проводимости. В результате возбужденные электроны покидают связывающие орбитали и переходят в несвязывающие или даже антисвязывающие состояния. Если атом с неспаренным электроном находится в идеальной решетке, ничего не

происходит, пока возбужденный электрон не релаксирует и не восстановит связь С–С. События, подобные формированию самозахваченных экситонов, вероятно, не имеют места в алмазе, так как решетка слишком жесткая и электронно-дырочная пара не может существенно деформировать окружающие связи [43].

Но если этот атом находится на краю графитизированной капли, где алмазная решетка превращается в графитоподобную решетку, его химические связи оказываются значительно искаженными. Естественно предположить, что, будучи растянуты локальными кулоновскими силами, а затем возбуждены светом, связи С–С имеют шанс разорваться навсегда. Другими словами, ионизированный атом на границе алмаз - графит способен изменять гибридизацию от  $sp^3$  до  $sp^2$ . Затем при многократном лазерном облучении новые и новые слои алмаза, прилегающие к графитизированной стенке, изменяют свою структуру, что приводит к постепенному росту графитизированной капли, даже если температура среды существенно ниже температуры графитизации.

Эти соображения подтверждаются экспериментальными и теоретическими оценками, которые показывают, что термостимулированный механизм вряд ли может быть применен на ранней стадии эволюции капли графита в объеме алмаза, когда она меньше  $\sim 10$  нм.

Действительно, интерферометрические измерения интенсивности в пучке накачки [51] показали, что при аналогичных условиях ( $F \approx 3$  Дж/см<sup>2</sup>) повышение температуры алмаза в фокальной области не превышало  $\Delta T \approx 400$ К (раздел 2.2). Необходимо подчеркнуть, что эти измерения учитывают суммарный нагрев решетки, вызванный всеми механизмами диссипации лазерной энергии, включая как многофотонные процессы, так и однофотонные (на примесных уровнях).

Таким образом, собственное поглощение алмаза в условиях, характерных для развития аккумуляционной графитизации, приводит к нагреву решетки на несколько сот градусов, что намного меньше, чем общеизвестная температура термографитизации алмаза в вакууме в условиях стационарного нагрева:  $T_g^v \approx 2000$ К [56]. Это значение также мало по сравнению с недавно измеренной температурой графитизации ультрадисперсного алмаза в вакууме  $T_g^{udd} \sim 1300$ К [215] и температурой графитизации в присутствии кислорода  $T_g^o \approx 800$ К. Другими словами, энергия, рассеиваемая в чистом кристалле, сравнительно мала и не может обеспечить значительный нагрев решетки.

Что касается линейного поглощения в графитовых нанокластерах, ключи к началу термически обусловленной графитизации лежат в процессах электрон-

фононной термализации и диффузии тепла. После поглощения света таким кластером электронная подсистема графита не охлаждается мгновенно. Чтобы передать энергию в решетку требуется время. Этот масштаб времени равен  $\tau_{e-ph} \sim 1$  пс [216]. С другой стороны, температуропроводность алмаза ( $\chi_d \approx 10$  см<sup>2</sup> / с [217]) настолько высока, что процессы термализации и распространения тепла из капли графита в матрицу алмаза могут для маленьких капель перекрываться во времени. В результате индуцированная лазером температура поглощающей капли сильно зависит от ее размера и в первом приближении может быть выражена как:

$$\begin{cases} \Delta T \approx \sigma_a F / l_D^3 / c_d \\ \sigma_a \approx \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im} \left( 4\pi b^3 \frac{\varepsilon_g - \varepsilon_d}{\varepsilon_g + 2\varepsilon_d} \right) \\ l_D = (4\chi_d \tau_{e-ph} + b^2)^{1/2} \end{cases} \quad (5.5)$$

где  $\sigma_a$  - сечение поглощения,  $\varepsilon_g = 6.0825 + 10.673i$  [161] и  $\varepsilon_d = 5.76$  [160] являются диэлектрической проницаемостью графита и алмаза, соответственно. Фактически, в уравнениях (5.5) считается, что энергия, поглощенная каплей графита с радиусом  $b$ , рассеивается в объеме  $\sim l_D^3$ , размер которого определяется текущим радиусом капли и длиной диффузии тепла. Последняя, в свою очередь, для коротких импульсов ( $\tau < \tau_{e-ph}$ ) определяется временем электрон-фононной термализации  $\tau_{e-ph}$ , а для длинных ( $\tau > \tau_{e-ph}$ ) - самой длительностью импульса  $\tau$ .

Зависимость  $\Delta T(b)$ , рассчитанная по (5.5) с  $F = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> и  $\tau_{e-ph} = 1$  пс, изображена на рисунке 5.13. Она показывает, что наноразмерные капли едва ли могут быть нагреты до температуры графитизации  $T_g$  с параметрами импульса, примененными в экспериментах. В накопительном режиме лазерный нагрев самой капли позволяет поддерживать процесс графитизации для больших капель, но не может объяснить эволюцию мелких. Например, при размере кластера  $\sim 1$  нм, приращение температуры на его поверхности при поглощении фемтосекундного излучения будет порядка 10К, а для более длинных импульсов еще меньше. В этих условиях фотографитизация представляется единственным механизмом, который может обеспечить рост капли до критического размера  $b_c \approx 10$  нм, после чего поглощение графита способно обеспечить достаточный нагрев и переход алмаз - графит.

**Аккумуляционная графитизация на поверхности алмаза** была изучена в серии экспериментов по измерению длительности накопления, которые были про-

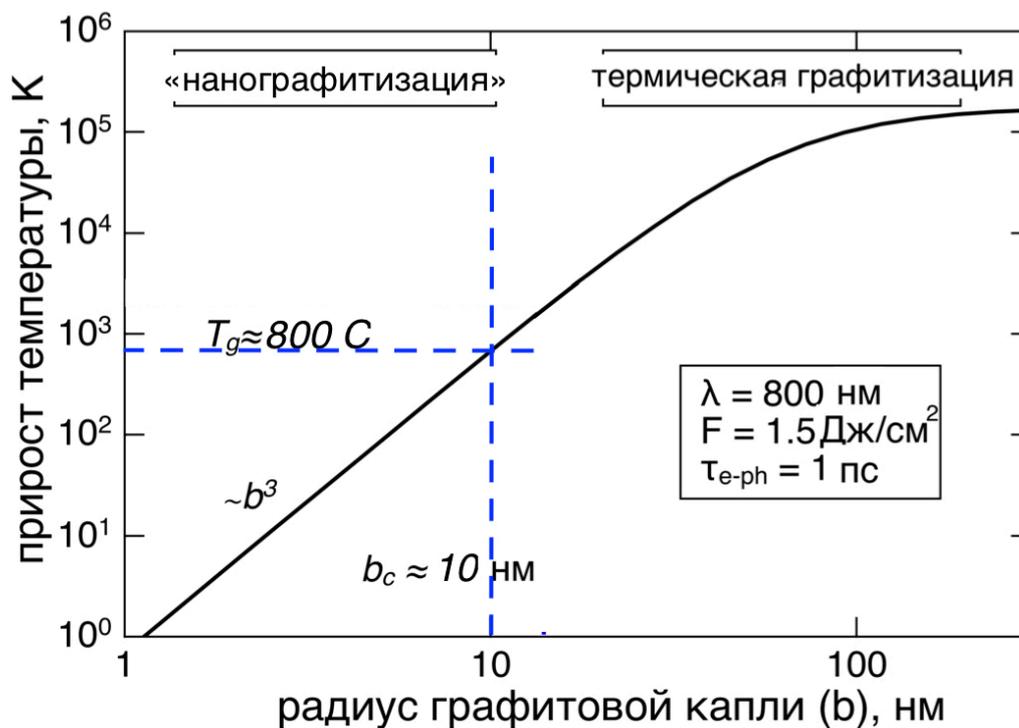


Рисунок 5.13 — Лазерный нагрев поглощающей графитовой капли в алмазной матрице в зависимости от ее размера.

ведены для различных длин волн ( $\lambda = 266, 400, 800$  нм). Для более детального изучения нелинейности зависимости скорости скрытой графитизации от плотности энергии был расширен динамический диапазон энергий воздействия (до 10 раз). В эксперименте он даже превышал это значение, однако при минимальных энергиях графитизация не развивалась за обозримое время.

В случае фотостимулированной природы трансформации решетки алмаза, скорость процесса и его характер должны существенно отличаться для разных длин волн, подобно тому, как отличаются наноабляционные характеристики (см. раздел 4.3). Однако, оказалось, что это не так. Соответствующие зависимости показаны на рисунке 5.14).

Эти данные противоречат гипотезе о фотостимулированном характере аккумуляционной графитизации. Во-первых, для разных длин волн наблюдаемые зависимости  $N_g(F)$  мало отличаются, они носят сходный нелинейный характер, который однако не укладывается в рамки полинома 4-й степени, или любого другого. Количественные характеристики процессов также оказываются достаточно близкими.

На рисунке 5.15 представлены эти же данные пересчитанные для других осей. По оси ординат отложено значение  $1/N_g$ , которое в рамках используемой модели роста графитовой капли пропорционально скорости этого роста, т.е.

скорости графитизации. По оси абсцисс отложена величина обратная плотности энергии  $1/F$ , т.е. величина обратная температуре нагрева решетки при однофотонном поглощении. Хорошо видно, что в аррениусовых координатах данные следуют линейным зависимостям. Это говорит в пользу того, что графитизация алмаза на аккумуляционной стадии является термостимулированным процессом. Причем механизм диссипации энергии лазера - линейный.

Нужно отметить, что  $N_g$  никогда не превышало  $10^6$  импульсов. Если плотность энергии облучения была меньше определенного многоимпульсного порога ( $F_g^m \sim 1$  Дж/см<sup>2</sup>), графитизация никогда не начиналась. Такое поведение может быть объяснено для 266 нм и 400 нм воздействия. Развивающаяся наноабляция препятствовала накоплению графитоподобной фазы (см. раздел 5.3). В случае 800 нм излучения данный эффект не вполне ясен.

Рисунки 5.14 и 5.15 иллюстрируют еще одно интересное явление: при фиксированной энергии импульса скорость накопительной графитизации выше для ИК-излучения. На первый взгляд этот результат кажется удивительным. Поскольку УФ-поглощение гибридной фазы  $sp^2$  выше, чем ИК-поглощение [218], представляется, что чем короче длина волны, тем меньшую стадию накопления следует ожидать. Возможная причина состоит в том, что интенсивное излучение

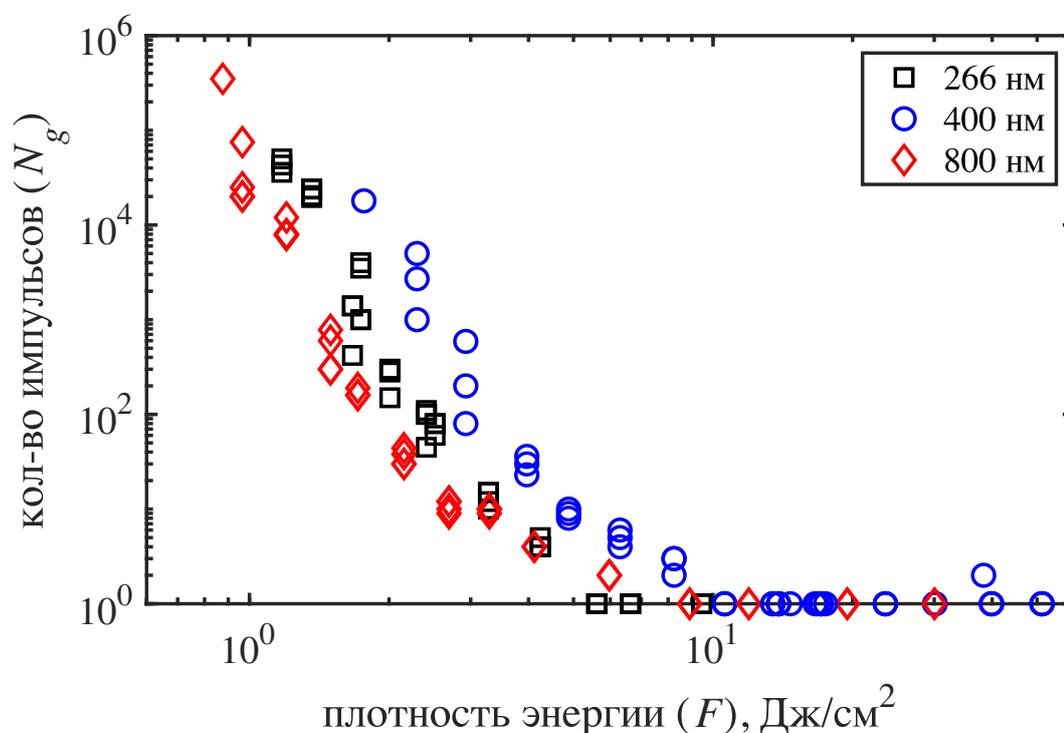


Рисунок 5.14 — Количество импульсов  $N_g$ , необходимых для появления макроразрушения на поверхности алмаза, в зависимости от плотности энергии в зоне воздействия  $F$  для различных гармоник Ti-sapp лазера.

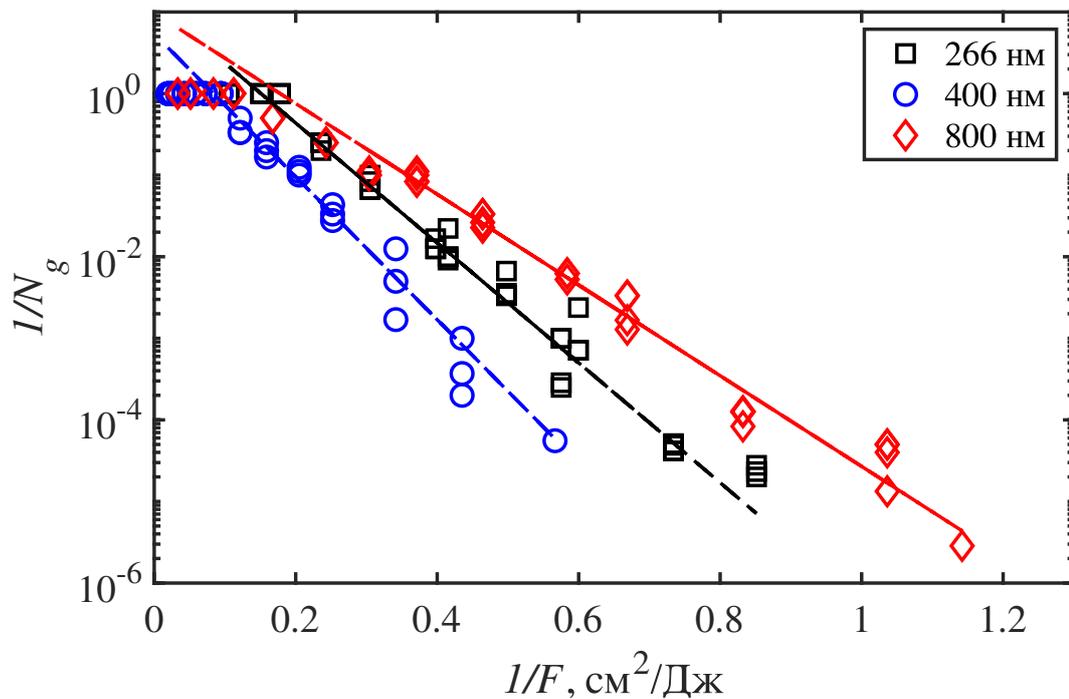


Рисунок 5.15 — Зависимость величины  $1/N_g$ , характеризующей среднюю скорость графитизации алмаза на его скрытой стадии, от плотности энергии излучения в аррениусовых координатах.

создает относительно плотную плазму квазисвободных e-h пар в графитоподобных кластерах. Носители, продвинутые из валентной зоны в зону проводимости (переход  $\pi \rightarrow \pi^*$ ), продолжают взаимодействовать со светом и получать энергию из поля между столкновениями, через которые они передают ее в решетку. Известно, что этот процесс, обратное тормозное поглощение излучения, более эффективно для инфракрасного излучения [219]. Более того, весьма вероятно, что свободные носители не только приобретают энергию света, они также обеспечивают дополнительный механизм для переноса этой энергии из поглощающей, уже графитизированной зоны в область неповрежденного алмаза. В результате, наряду с относительно медленной диффузией фононов, гораздо более быстрая диффузия электронов может играть значительную роль в накопительной графитизации.

**Термостимулированный характер аккумуляционной графитизации поверхности алмаза.** Выше допускалось, что графитизационный переход в течение всей латентной стадии обусловлен преимущественно фотостимулированным ослаблением связей в ионизованном кристалле. Эта гипотеза объясняет наблюдаемую графитизацию в условиях, когда ни нелинейное поглощение в алмазе, ни

линейное поглощение в наноразмерных графитовых кластерах не может значительно нагревать решетку. Было показано, что энергия, рассеиваемая в результате нелинейного поглощения в алмазе, сравнительно мала, когда  $F < F_g^s$ . Что касается линейного поглощения в графите, он не может нагревать среду, пока капля графита не достигнет некоторого критического размера. Это связано с тем, что тепло распространяется из поглощающего кластера наружу быстрее, чем  $\pi$ -электроны, нагретые оптическим полем, передают эту энергию решетке. Этот механизм находит свое подтверждение при графитизации алмаза в объеме, но не на поверхности.

В последнем случае эксперименты показали (i) слабую зависимость скорости аккумуляционной поверхностной графитизации алмаза от длины волны излучения и (ii) аррениусоподобный характер кривых  $1/N_g(F)$  (рис. 5.15). Это указывает на термостимулированный характер процесса, причем поглощение излучения оказывается линейным.

Наблюдаемое расхождение, по-видимому, возникает из-за наличия собственно поверхности, которая, вообще говоря, представляет собой достаточно слабо изученный объект в смысле взаимодействия с излучением и поглощением его энергии. Из общих соображений можно утверждать, что поскольку поверхность представляет собой гигантский структурный дефект, оборванные связи которого заполнены различными атмосферными адсорбатами, она вполне может эффективно поглощать излучение через промежуточные уровни. Насколько известно, на сегодняшний день отсутствуют оценки этой эффективности и, соответственно, не вполне ясно каким образом на поверхности концентрируется тепло и обеспечивается значительный локальный рост температуры.

Нужно также отметить, что в случае поверхностной графитизации однофотонное поверхностное поглощение будет более-менее постоянно во времени (по крайней мере, большую часть аккумуляционной стадии до момента достижения графитовыми кластерами размеров, близкими к критическому  $b_c$ ). В этом случае скорость графитизации должна быть более-менее постоянной, т.е. графитизируемые кластеры будут расширяться почти монотонно. Тогда предложенная выше формула  $r_g \sim 1/N_g$  может рассматриваться как относительно достоверная оценка средней скорости графитизации алмаза во время аккумуляционной стадии. Это объясняет, почему экспериментальные данные в значительной степени согласуются с законом Аррениуса. Эта оценка весьма полезна, так как еще и позволяет

заполнить пробел между режимами наноабляции (фотоокисления) и развитой одноимпульсной абляции (см. следующий раздел).

### 5.3 Соотношения скоростей графитизации алмаза в различных режимах воздействия и нанографитизация.

**Типичные скорости графитизации/абляции поверхности алмаза при облучении фемтосекундными импульсами** Оценка критического размера растущей графитовой капли  $b_c$  позволяет вычислять типичные скорости аккумуляционной графитизации. Значение  $r_g$ , пересчитанное из данных по длительности накопления (рис. 5.12) по формуле (5.1), варьируется от 0.0001 нм/импульс до 1 нм/импульс. Эта оценка намного меньше типичной скорости графитизации в режиме развитой абляции  $r_{abl} > 10$  нм/импульс [10; 157].

Типичные скорости эрозии решетки алмаза при облучении фемтосекундными импульсами с длиной волны 400 нм показаны на рисунке 5.16. Данные для наноабляции и испарительной абляции были найдены прямым образом (как глубина кратера, деленная на количество импульсов). Данные для скрытой стадии были рассчитаны как  $r_g = b_c/N_g$ , где  $b_c = 10$  нм - это константа, рассчитанная из условий нагрева графитовой капли фемтосекундным импульсом. Значение  $r_g$  в случае аккумуляционной графитизации следует рассматривать как скорость движения интерфейса графит-алмаз при росте графитовой капли.

Термин «эрозия» используется здесь, поскольку представленные данные соответствуют нескольким необратимым процессам на поверхности алмаза, которые на первый взгляд имеют различную природу: абляция, графитизация и наноабляция. Тот или иной процесс, определяющий характер эрозии поверхности, развивается в зависимости от плотности энергии в зоне воздействия. Есть два ключевых момента: одноимпульсный порог графитизации  $F_g^s \approx 10$  Дж/см<sup>2</sup> и многоимпульсный порог графитизации  $F_g^m \approx 1.4$  Дж/см<sup>2</sup>. Важно отметить, что при отсутствии подгоночных параметров скорости аккумуляционной графитизации совпали со скоростями одноимпульсной графитизации около пороговой точки  $F_g^s$  и оказались несколько выше, чем скорости наноабляции около пороговой точки  $F_g^m$ .

Наблюдаемое поведение приводит к гипотезе о конкуренции между наноабляцией и аккумуляционной графитизацией. В рамках этой гипотезы предполагается, что наноабляционное травление является двухстадийным процессом. На первой стадии происходит автокаталитическая графитизация, т.е. поатомная перестройка решетки алмаза. В результате этой перестройки поверхностные атомы переходят из  $sp^3$  гибридизированного состояния в  $sp^2$  гибридизированное [213]. При этом речь, конечно, не идет о формировании упорядоченных графитовых кристаллов. Формирующаяся структура оказывается смесью аморфной и нанокристаллической углеродных фаз с существенным преобладанием  $sp^2$  гибридизации. При малых интенсивностях лазерного воздействия (ниже порога одноимпульсной графитизации  $F < F_g^s$ ) этот процесс протекает медленно и приводит к постепенному росту «графитовых» капель, описанному в разделе 5.2.

Далее возможны две ситуации. Если плотность энергии ниже порога многоимпульсной графитизации ( $F < F_g^m$ ), доминирует фотоокисление. Его скорость намного больше, чем скорость термостимулированной графитизации. Любой графитовый кластер будет подвергаться воздействию кислорода и вытравливаться, вместо того, чтобы продолжать поглощать свет и увеличиваться. Именно этот двухстадийный процесс обозначается термином «наноабляция».

Ситуация меняется при переходе к более высокой плотности энергии  $F > F_g^m$ : фотоокисление не может полностью удалить графитизированные кластеры, и они растут все быстрее. Медленный этап роста наноразмерных кластеров останавливается, когда они достигают критического размера (десятки нанометров), начинают эффективно поглощать излучение и греться. В результате, графитовые точки переходят к взрывному росту и за несколько импульсов достигают микронного размера. В итоге графитоподобный слой покрывает всю поверхность в зоне воздействия, поглощает практически весь свет и инициирует абляцию с характерными скоростями  $> 10$  нм/импульс (рис. 5.16, синие точки). Данный режим был подробно описан в Главе 3.

Когда  $F > F_g^s$ , графитизация и абляция также имеют характерные скорости  $> 10$  нм/импульс (рис. 5.16). Данный режим полностью определяется процессом многофотонного поглощения и детально описан в разделе 5.1.

**Нанографитизация** Как видно из изложенного, ключевым процессом при наноабляции и аккумуляционной графитизации является автокаталитическая (т.е. происходящая на границе интерфейса двух фаз) перестройка структуры алмаза.

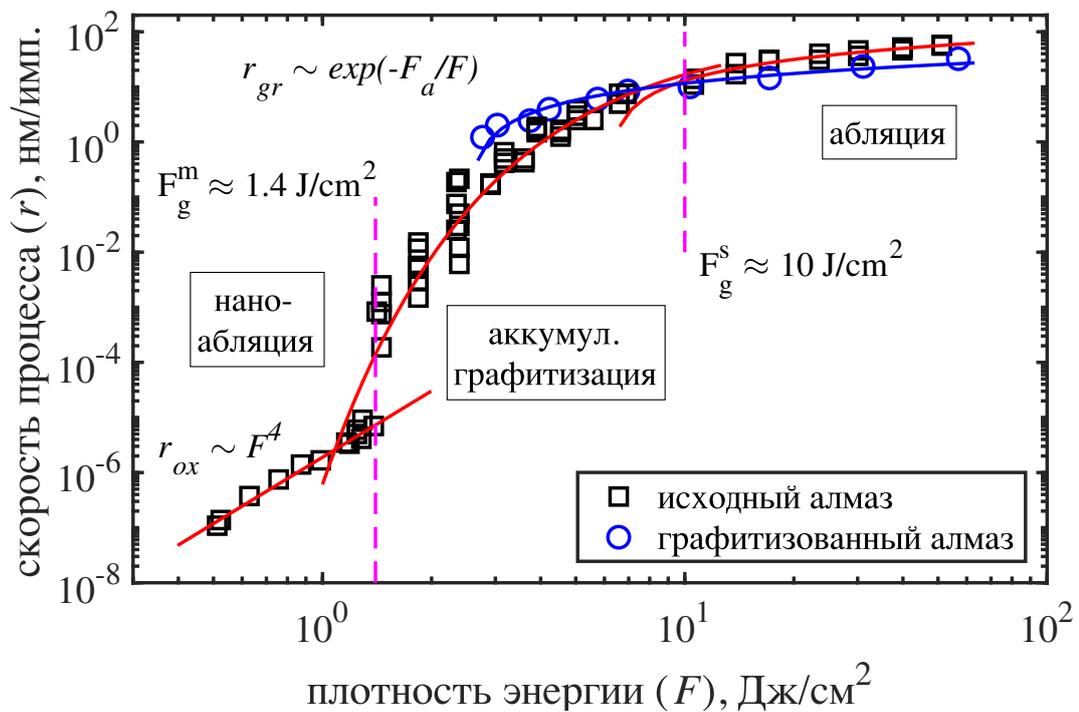


Рисунок 5.16 — Скорость лазерно-индуцированных процессов в алмазе: абляция исходного и графитированного алмаза, скрытая графитизация, наноабляция. Данные об абляции аппроксимируются логарифмическими кривыми (см. Рис. 5.1); скрытая графитизация - функцией типа Аррениуса; наноабляция - полиномом 4-го порядка.)

Этот процесс можно обозначить термином «нанографитизация», чтобы подчеркнуть возможность создавать наноразмерные графитизированные области в алмазной матрице. Как уже отмечалось в разделе 5.2, непосредственное экспериментальное исследование этого процесса сдерживается отсутствием надежных методов характеризовать эту фазу, очевидно из-за очень низкого ее количества. Ниже показано, что эта задача может быть решена с помощью фотолюминисцентных исследований.

На рисунке 5.17 показаны оптическое и фотолюминисцентное изображения поверхности алмаза после одноимпульсного лазерного облучения с плотностью энергии в диапазоне от 1.5 Дж/см<sup>2</sup> до 3.0 Дж/см<sup>2</sup>. Хорошо видно, что оптическая микроскопия позволяет фиксировать модификацию поверхности в диапазоне плотностей выше 2.5 Дж/см<sup>2</sup>. Нужно отметить также, что яркость графитизованных областей оказывается даже выше, чем у окружающего алмаза, что связано по всей вероятности с интерференцией в тонком полупрозрачном слое на поверхности. Эта картина сильно отличается от привычного вида черных графитизованных кратеров.

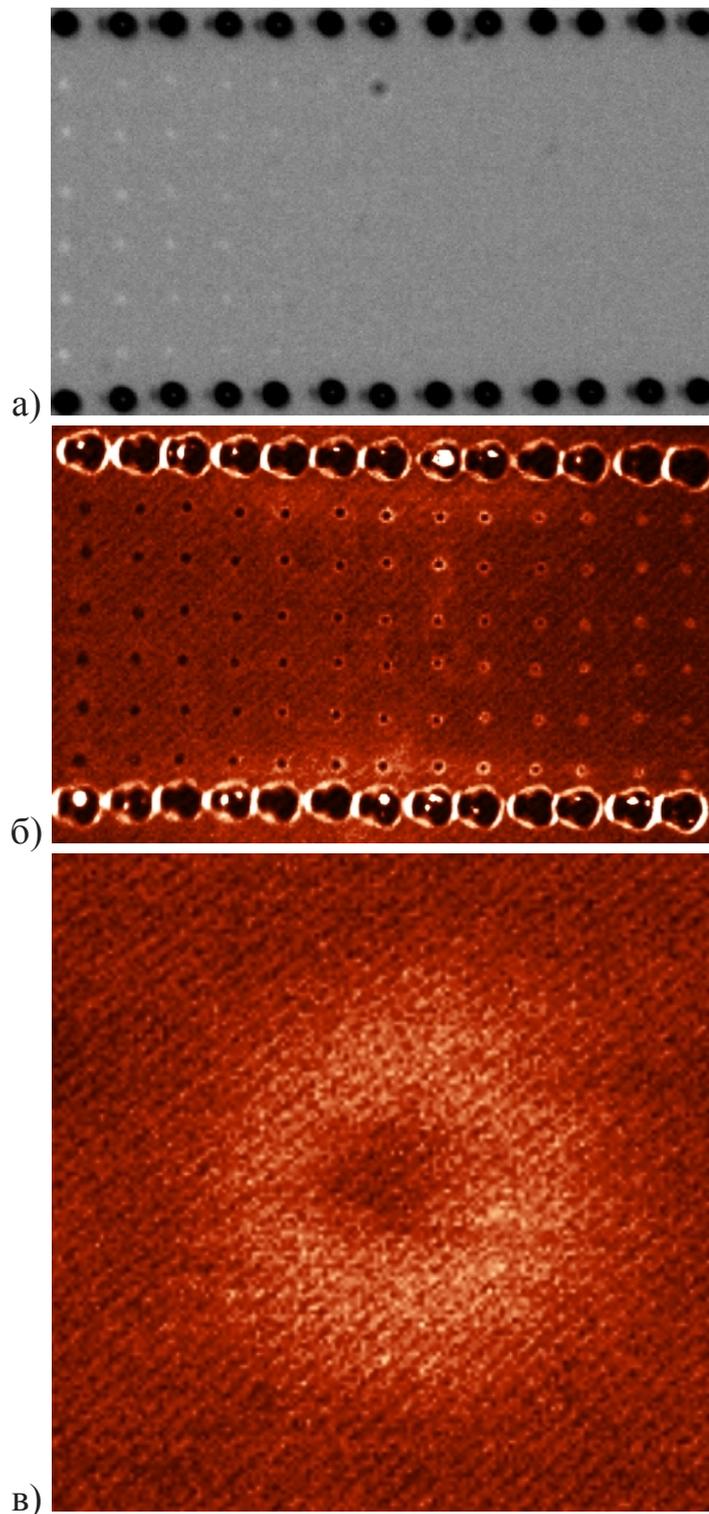


Рисунок 5.17 — Оптическое (а) и фотолюминисцентное (б) изображения поверхности алмаза после одноимпульсного лазерного облучения с различной плотностью энергии (ширина изображений 130 мкм). Верхний и нижний ряды абляционных кратеров - метки, необходимые для обнаружения изучаемых областей. Оптическое изображение приведено после настройки яркости и контрастности для лучшей визуализации зон лазерного воздействия. На панели (в) показано увеличенное фотолюминисцентное изображение поврежденной излучением области, которая облучалась с минимальной плотностью энергии  $1.5 \text{ Дж/см}^2$  (размер изображения  $4 \times 4 \text{ мкм}$ .)

Измерения профиля поверхности также дают мало информации. Например, интерферометрия белого света позволяет измерить глубину кратеров лишь для двух максимальных плотностей энергии (два левых столбика на рисунках 5.17а-б). При меньших интенсивностях глубина кратеров не превышает 1 нм, что сравнимо с шероховатостью поверхности.

В этих условиях фотолюминесцентная микроскопия оказывается очень информативной. Она позволяет отслеживать модификацию алмаза при энергиях облучения значительно ниже пороговой. В описываемых измерениях был использован синтетический алмаз с низким содержанием азота ( $\sim 1$  ppb). В результате люминесцентный сигнал от исходной поверхности был относительно слаб, что позволило наблюдать модуляцию сигнала, связанную с лазерной модификацией алмаза.

При интенсивном воздействии импульсного излучения естественный фон люминесценции полностью пропадал. Облученные зоны выглядели как черные точки. Далее с уменьшением энергии импульсного воздействия интенсивность люминесцентного свечения постепенно восстанавливается, что можно было бы трактовать как уменьшение степени графитизации и ее полная остановка при пороговой интенсивности. Однако, на рисунке 5.17б хорошо видно, что и при слабом воздействии имеет место модификация алмаза, которая, в частности, приводит к увеличению светимости. Большое увеличение (рис. 5.17в) позволяет заметить, что все пятна окружены светящимся ореолом. Это очевидно результат воздействия низкоинтенсивного излучения. При самой низкой плотности энергии в этом эксперименте в центре пятна наблюдался отчетливый провал, т.е. максимальное свечение соответствует плотности энергии существенно ниже, чем  $F = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup>.

Важно отметить, что наблюдаемое свечение исчезало после обработки в хромпике, который обычно используется для удаления графитизированной фазы с поверхности алмаза. На этом основании можно предположить, что источником описанной люминесценции является оксид графита — соединение углерода и кислорода. Оксид графита характеризуется слабой люминесценцией в широком диапазоне видимого спектра [220; 221]. На сегодняшний день ни структура, ни свойства лазерно-индуцированного оксида графита, ни степень его окисления, ни степень насыщенности гидратами не ясны.

Однако, описанный эксперимент открывает новые возможности измерения и изучения свойств алмаза, модифицированного слабым излучением. В следу-

ющей Главе будет показано как фотолюминесцентная микроскопия позволила исследовать свойства другого вида атомарной трансформации алмаза - лазерно-индуцированной генерации структурно-примесных комплексов.

#### 5.4 Выводы к Главе 5

**Основные результаты исследований, изложенных в данной Главе, заключаются в следующем:**

1. Обнаружено, что при высоких интенсивностях излучения ( $\gtrsim 2$  Дж/см<sup>2</sup> для 266 нм) одноимпульсная лазерно-стимулированная графитизация алмаза при любой ориентации его поверхности протекает в двух различных режимах в зависимости от плотности энергии в зоне воздействия. Указанные режимы характеризуются разной толщиной графитизованного слоя:  $\sim 100$  нм в режиме "поверхностной" графитизации ( $F \sim 2 \div 50$  Дж/см<sup>2</sup> для 266 нм) и  $\sim 1$  мкм в режиме "объемной" графитизации ( $F \gtrsim 50$  Дж/см<sup>2</sup> для 266 нм).
2. Показано, что структура графитизированного слоя определяется кристаллографической ориентацией алмазной поверхности и существенно зависит от режима облучения. Графитизированный слой, формирующийся на гранях (100) и (110), по своей структуре близок к нанокристаллическому графиту с существенным содержанием аморфной фазы. Впервые продемонстрировано, что при облучении грани (111) при определенных условиях наблюдается резкое улучшение кристаллического совершенства графитизированного слоя, который по своей структуре приближается к высокоупорядоченному графиту (HOPG).
3. Обнаружено, что процессы, стимулируемые лазером на грани (111), протекают в зависимости от плотности энергии в трех различных режимах. При этом, структура, толщина и размер графитизированных включений заметно меняются в зависимости от режима. Образование высокоориентированного графита происходило в первом режиме при наименьших энергиях облучения ( $F \approx 3 - 4$  Дж/см<sup>2</sup>), когда абляционное удаление углерода оказывалось незначительным. Во втором режиме ( $F \approx 4 - 20$  Дж/см<sup>2</sup>) развивалась абляция, и графитизированный материал

становился аморфным. В третьем режиме ( $F > 20$  Дж/см<sup>2</sup>) толщина графитизированного слоя возрастала (до  $\sim 1$  мкм), что позволяет рассматривать этот режим как объемную графитизацию.

4. Предложена модель аккумуляционной графитизации алмаза под действием интенсивных лазерных импульсов, которая согласуется с полученными экспериментальными данными. Модель основана на двухэтапном росте нанокapель графита и трансформации алмаза в графит вокруг начальных точечных зародышей (этап накопления). При достижении поглощающей каплей определенного критического размера ее нагрев становится эффективным, достигается критическая температура, необходимая для термографитизации алмаза, и рост капли становится взрывным (на этом этапе капля вырастает до микронного размера за несколько импульсов).
5. Установлено, что в режиме аккумуляционной графитизации скорость роста графитовых кластеров на поверхности подчиняется закону Аррениуса, что доказывает, что она является термостимулированным процессом. На основе экспериментальных данных впервые получены оценки скорости аккумуляционной графитизации: при фемтосекундном облучении графитовая наночастица растет со скоростью  $\sim 10^{-4} \div 1$  нм/импульс.
6. Впервые получены соотношения скоростей графитизации алмаза в различных режимах воздействия. Установлено, что результат многоимпульсного облучения критически зависит от плотности энергии. При низких плотностях энергии ( $\lesssim 1$  Дж/см<sup>2</sup> для 400 нм) имеет место наноабляция. При умеренных плотностях энергии ( $\sim 1 \div 10$  Дж/см<sup>2</sup> для 400 нм) и при длительном многоимпульсном воздействии алмазная решетка постепенно трансформируется в графитоподобную фазу, даже несмотря на то, что плотность энергии значительно ниже порога абляции одиночного импульса  $\simeq 10$  Дж/см<sup>2</sup>. Нижний предел скорости аккумуляционной графитизации определяется конкуренцией между ней и наноабляционным травлением. Верхний предел ограничен развитием одноимпульсной абляции, стимулированной многофотонным поглощением.

## Глава 6. Модификация структуры алмаза, развивающаяся в процессе нанообляции

В предыдущих главах были рассмотрены процессы аккумуляционной графитизации и нанообляции поверхности алмаза под действием импульсного лазерного излучения. Настоящая глава посвящена еще одному аспекту лазерного взаимодействия с алмазом: возможности изменять его решетку на атомарном уровне, а именно, создавать структурные дефекты в алмазе.

Нижеописанные эксперименты посвящены методике лазерной инициации формирования в алмазе азотно-вакансионных комплексов (так называемых NV центров). Указанный процесс развивается в алмазе при нанообляционном облучении его поверхности и важен не только с фундаментальной точки зрения, но также с практической.

### 6.1 Лазерная генерация NV комплексов в алмазе

NV центры, методам получения которых в последнее десятилетие уделяется большое внимание, интересны с точки зрения их применения в квантовой оптике, зондировании и других областях [14]. Сегодня их получают преимущественно в процессе синтеза алмаза путем его легирования азотом [222] или путем имплантации ионов азота в алмаз [59]. Однако технологические требования побуждают к разработке новых методов, потенциально эффективных для обеспечения точного позиционирования отдельного NV центра. Значительные усилия предпринимаются для применения в этих целях ионного [101], электронного [66] и лазерного воздействия [32; 114; 115]. Так, например, усиление люминесценции NV центров было обнаружено вблизи областей лазерной графитизации, создаваемых как на поверхности [114], так и в объеме алмаза [115].

Недавно Чен с соавторами [32] показал возможность генерации NV-центров фемтосекундным лазером в объеме алмаза без его графитизации. Был обнаружен узкий диапазон энергий импульса, в котором с помощью одноимпульсного лазерного облучения можно генерировать вакансии не производя видимую графитизацию. Для залечивания лазерного повреждения решетки и инициирования

взаимодействия образовавшихся вакансионных дефектов с атомами азота кристалл отжигали при высоких температурах  $\sim 1000\text{C}$ . Такая процедура с высокой степенью вероятности приводила к формированию 1 - 2 центров в облученной области, которая располагалась на расстоянии нескольких микрон от поверхности.

В этой Главе предлагается другая стратегия формирования NV центров в алмазе, которая заключается в создании вакансий на поверхности кристалла без существенного повреждения его решетки. Эта стратегия основана на том, что наноабляционное травление (см. Главу 4) сопряжено с генерацией вакансий. Последнее предположение возникает из того, что удаление материала в режиме наноабляции является результатом фотоокислительной реакции, происходит очень медленно (до  $10^{-3}$  нм/импульс) и на промежуточном этапе должно включать образование вакансионных дефектов. Однако каких-либо экспериментальных доказательств такого образования вакансий до настоящей работы не было.

**Особенности эксперимента.** Монокристалл алмаза был выращен с помощью плазмохимического осаждения и механически отполирован по грани (100). Концентрация азота была оценена по коэффициенту поглощения на длине волны 270 нм [129] и составила  $\sim 0.5$  ppm.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) записывались при комнатной температуре с помощью спектрометра LabRam HR-800 и диодного лазера с непрерывной генерацией на 473 нм. Чтобы исключить возможное влияние модифицированной топологии поверхности алмаза на интенсивность ФЛ, использовался линейный режим возбуждения ФЛ и нормировка интенсивности ФЛ к интенсивности рамановского пика алмаза. Низкотемпературные измерения ФЛ (при 5К) были выполнены в группе В.С. Кривобока (Физический институт им. Лебедева РАН). Использовался самодельный гелиевый криостат и решеточный спектрометр (Princeton Instruments SPL 2500), оборудованный ПЗС с охлаждением азотом. Микрообъектив, помещенный в криостат в сочетании с корректирующей линзой, позволил проводить измерения фотолюминесценции с пространственным разрешением  $\sim 1$  мкм.

Для ФЛ картирования поверхности использовались как спектрометр LabRam, так и конфокальный микроскоп. В сканирующем конфокальном микроскопе ФЛ возбуждалась непрерывным 532 нм лазером через объектив с апертурой  $NA = 0.7$ . Лавинный фотодиод SPCM-AQRH-14 собирал интегральный сигнал

ФЛ излучения в диапазоне 640-700 нм. Пространственное разрешение при этом составляло около 400 нм.

Облучение алмаза осуществлялось с помощью 1-й, 2-й и 3-й гармоник Tisapp лазера. Измеренное оптическое поглощение низкой интенсивности на 266 нм составляло  $\alpha_{266} \approx 2.5 \text{ см}^{-1}$ . Основным каналом диссипации лазерной энергии было двухфотонное поглощение (ТРА) за счет прямого межзонного перехода. Используемые плотности энергии составили  $F \sim 0.1 - 1 \text{ Дж/см}^2$ . Соответствующая пиковая интенсивность ( $I \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ Вт/см}^2$ ) дает эффективный коэффициент поглощения  $\alpha_{266}^{eff} = I\beta \approx 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta \approx 10^{-9} \text{ см/Вт}$  - коэффициент двухфотонного поглощения алмаза для соответствующей длины волны [158]). В результате 266 нм излучение рассеивалось в приповерхностном слое, приблизительно равном 1 - 10 мкм. В указанных условиях облучения многоимпульсный порог графитизации алмаза (измеренный для  $N = 10^6$  импульсов) составил  $F_g \approx 0.6 \text{ Дж/см}^2$ . 400 нм и 800 нм импульсы проникали в объем кристалла значительно глубже.

**Люминесцентные свойства алмазной поверхности после облучения 266 нм фемтосекундными импульсами в режиме нанооблечения.** Рисунок 6.1 иллюстрирует два эффекта, возникающих внутри облученной зоны при  $F < F_g$ : (i) появление в результате нанооблечения мелкого кратера и (ii) резкий рост интенсивности ФЛ. Последний указывает на образование новых центров окраски. Сигнал ФЛ после облучения был примерно в десять раз больше, чем до него.

Спектроскопические измерения подтвердили, что наведенные центры окраски действительно являются NV комплексами. И до, и после лазерного воздействия спектры ФЛ были типичными для NV центров и состояли из узких бесфононных линий (БФЛ) и широких фононных крыльев (рис. 6.2). Наблюдались как нейтральный (БФЛ на 575 нм), так и отрицательно заряженный (БФЛ на 638 нм) центры. При облучении усиливалась интенсивность ФЛ, а форма спектров оставалась неизменной - отношение  $NV^-$  к  $NV^0$  было постоянным. После лазерной обработки был произведен отжиг образца (700С, 2 часа) в вакууме ( $10^{-5}$  Торр), который однако не продемонстрировал никакого дополнительного увеличения интенсивности ФЛ, в отличие от результатов, представленных в [32].

Измерения ширины бесфононной линии при низких температурах ( $T = 5 \text{ К}$ ) были использованы для проверки того, насколько лазерное воздействие повреждает решетку. В спектрах ФЛ всех точек, облученных в режиме нанооблечения

( $F \leq 0.59$  Дж/см<sup>2</sup>), по сравнению с необлученными точками изменений ширины линий 575 нм и 638 нм не было обнаружено. Ширина БФЛ на половине максимума интенсивности составляла 0.3 нм (при спектральном разрешении 0.04 нм используемого спектрометра) как для центров NV<sup>0</sup>, так и для центров NV<sup>-</sup>. Спектры бесфононной линии NV<sup>0</sup> центра, измеренные в обработанной и необработанной областях поверхности, показаны на вставке к рисунку 6.2.

**Зависимости интенсивности фотолюминесценции от дозы облучения.** Чтобы исследовать влияние плотности энергии облучения на скорость воспроизводства NV центров, она варьировалась в диапазоне от 0.04 Дж/см<sup>2</sup> до 2 Дж/см<sup>2</sup>. Рисунок 6.3 показывает динамику интегрального сигнала ФЛ и динамику травления поверхности при различных плотностях энергии облучения. Были выявлены два режима лазерного воздействия, существенно отличающиеся с точки зрения генерации NV комплексов.

Первый режим при  $F \geq 0.7$  Дж/см<sup>2</sup> соответствовал режиму аккумуляционной графитизации (см. Главу 5). Этот процесс мог занять несколько импульсов (от 2 до 20 для  $F = 1.08 - 1.64$  Дж/см<sup>2</sup>) или потребовать тысячи импульсов ( $F = 0.76$  Дж/см<sup>2</sup>). Но в конце концов графитизированная фаза появлялась в центре облуча-

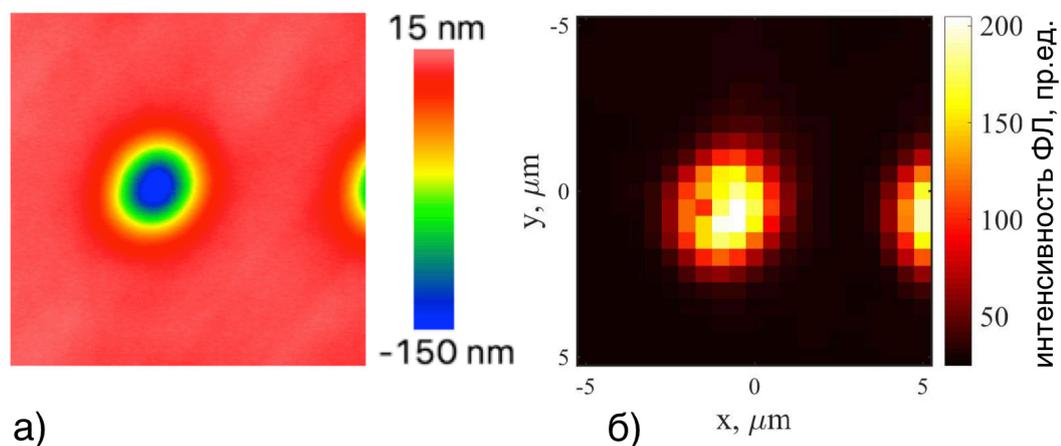


Рисунок 6.1 — Лазерно-индуцированные процессы на поверхности алмаза, облученного  $2.6 \cdot 10^6$  импульсами на длине волны 266 нм 100 фс лазерного излучения,  $F = 0.4$  Дж/см<sup>2</sup>: (а) наноабляция, приводящая к образованию 130 нм кратера; (б) усиление фотолюминесценции, вызванное образованием NV комплексов в облученной зоне (картирование было выполнено с помощью спектрометра LabRam HR-800, шаг сканирования составлял 0.5 мкм).

емой зоны, и ФЛ сигнал в этих точках полностью исчезал (рис. 6.3). Графитизация также инициировала начало испарительной абляции.

До момента графитизации в аккумуляционном режиме наблюдалось появление NV центров. Их количество существенно зависело от плотности энергии: при высокой интенсивности (и соответственно, при малом времени аккумуляции) продемонстрировано незначительное увеличение числа произведенных NV-центров ( $F = 1.08$  Дж/см<sup>2</sup>). При меньших интенсивностях ( $F = 0.76$  Дж/см<sup>2</sup>), когда для графитизации требовалась существенно большая доза облучения, количество наблюдаемых до ее развития дефектов было более значительным. При этом генерация дефектов характеризовалась значительной нестабильностью: для некоторых точек, облученных в одних и тех же условиях, наблюдались почти двукратные изменения интенсивности ФЛ (рис. 6.3).

Второй режим, наноабляция, имел место при более низких значениях плотности энергии (рис. 6.3). Как наблюдалось ранее (см. Главу 4), глубина наноаблированных кратеров была пропорциональна числу импульсов облучения и лежала в диапазоне 10 – 100 нм. Коллапс решетки и ее переход в графитоподобную фазу отсутствовали даже при длительном облучении ( $F = 0.4$  Дж/см<sup>2</sup>, 60 миллионов импульсов), когда наноаблированный кратер достигал глубины 1600

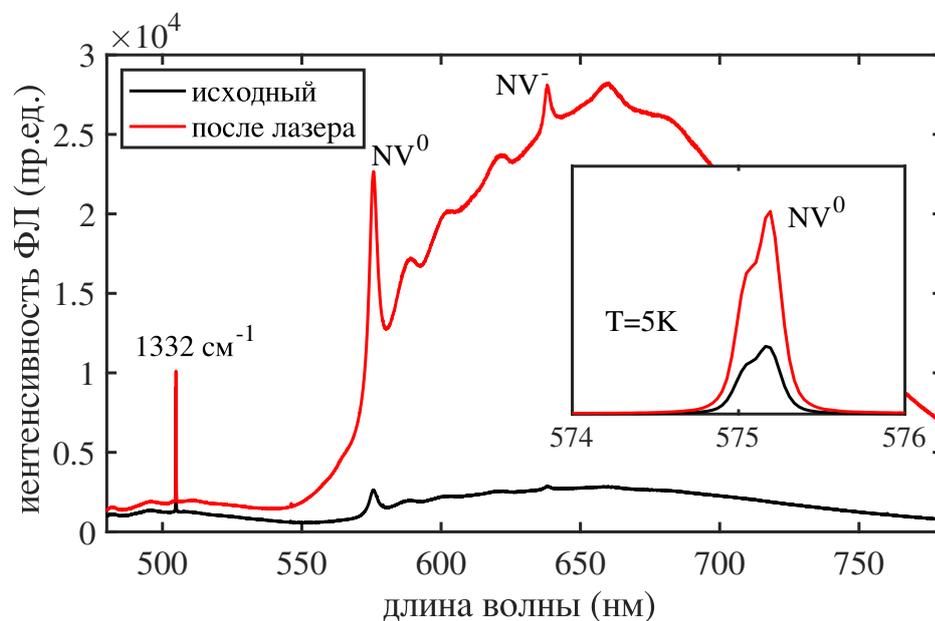


Рисунок 6.2 — Спектры фотолюминесценции, измеренные внутри и снаружи облученной области, показанной на рисунке 6.1. Линия 505 нм соответствует комбинационному рассеянию ( $1332$  см<sup>-1</sup>). На вставке показаны спектры, полученные при низкой температуре ( $T = 5$ К), и показана стабильность ширины бесфонной линии для NV<sup>0</sup> центра до и после лазерной обработки.

нм. В наноабляционном режиме генерация NV комплексов оказалась гораздо более стабильным процессом (рис. 6.3). При этом, как и следовало ожидать, было обнаружено, что сигнал фотолюминесценции растет быстрее при более высокой плотности излучения лазера и медленнее при низкой. В отличие от травления поверхности, динамика роста ФЛ сигнала с увеличением дозы облучения была не линейной, а близкой к логарифмическому закону.

**Зависимость скорости генерации NV центров от плотности энергии.** Данные, представленные на рисунке 6.3, позволяют установить строгую корреляцию между скоростью наноабляции и скоростью генерации центров окраски. Скорость травления поверхности для конкретной величины плотности энергии рассчитывалась как отношение глубины образующегося кратера и количества лазерных импульсов. Аналогичным образом скорость генерации точечных дефектов рас-

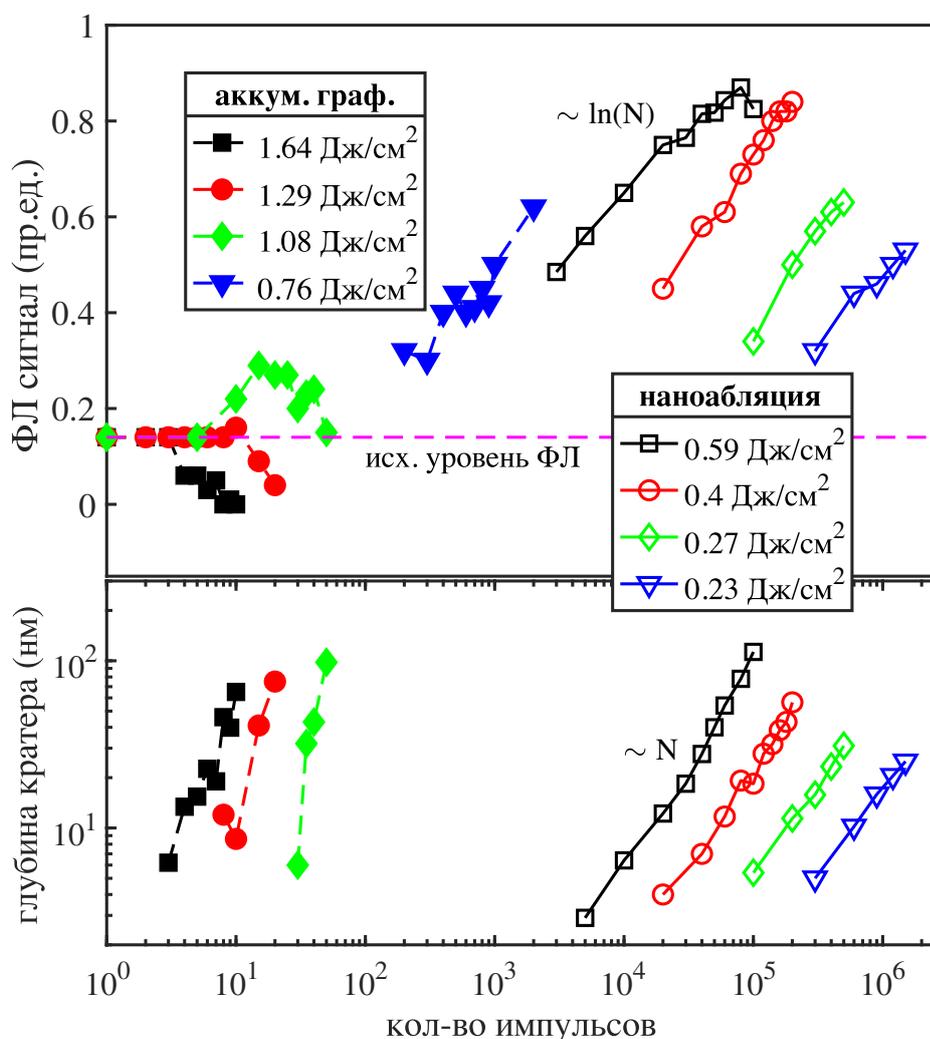


Рисунок 6.3 — Глубина наноабляции и интенсивность ФЛ в зависимости от дозы и интенсивности лазерного излучения.

считывалась как отношение приращения интенсивности ФЛ и числа лазерных импульсов. Чтобы исключить влияние логарифмической динамики, были приняты во внимание только небольшие дозы облучения, т.е. полученные скорости характеризуют вероятность формирования NV комплекса в начале воздействия. Расчетные данные представлены на рисунке 6.4. Можно видеть, что скорость нанооблации пропорциональна четвертой степени плотности лазерной энергии (см. Главу 4), а скорость формирования NV центров - пропорциональна шестой степени плотности энергии. С учетом двухфотонного механизма поглощения указанные скорости пропорциональны второй и третьей степеням концентрации электрон-дырочной плазмы.

**Нанооблация и генерация NV центров с помощью разных гармоник Ti-sapp лазера.** Из данных рисунков 6.3 и 6.4 видно, что между процессами нанооблации и генерации NV центров присутствует определенная корреляция: чем сильнее нанооблация, тем интенсивнее идет процесс формирования новых центров. Для более детального исследования указанной корреляции были проведены эксперименты по облучению алмаза фемтосекундным излучением различной длины волны.

Многоимпульсный порог лазерно-индуцированной графитизации поверхности алмаза ( $F_g$ ) был измерен для  $10^6$  выстрелов.  $F_g^\lambda$  медленно менялся в зависимости от длины волны: 0.7 Дж/см<sup>2</sup> для 266 нм, 1.5 Дж/см<sup>2</sup> для 400 нм и

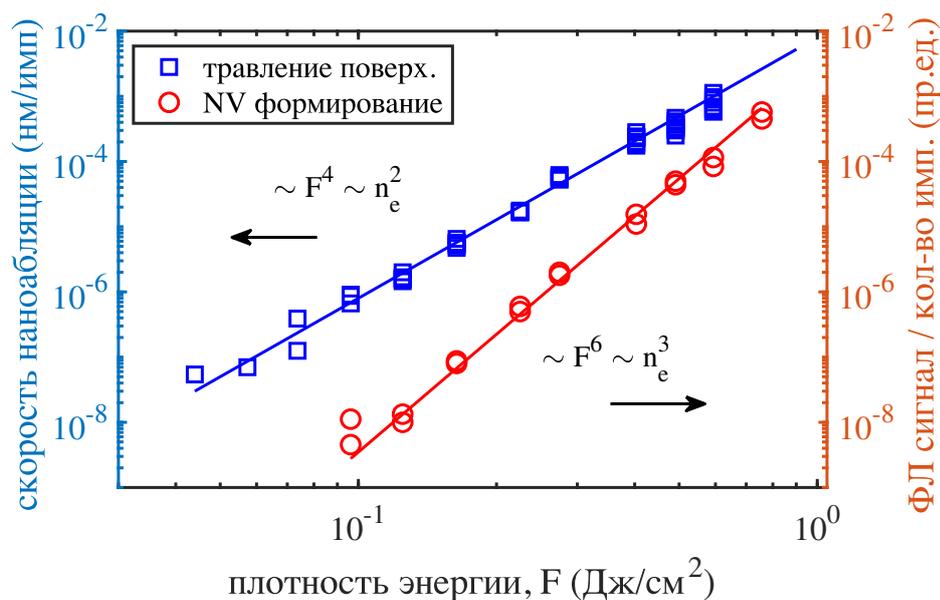


Рисунок 6.4 — Скорость травления поверхности и скорость образования NV-центров в режиме нанооблации в зависимости от плотности энергии.

0.8 Дж/см<sup>2</sup> для 800 нм излучения. В экспериментах плотность энергии никогда не превышала указанных порогов и составляла от 0.1 Дж/см<sup>2</sup> до 1.5 Дж/см<sup>2</sup>. На рисунке 6.5 показаны результаты обработки алмаза на разных длинах волн при плотности энергии  $\sim 0.8F_g^\lambda$  для конкретной лазерной гармонике. Число лазерных импульсов  $N$  было постоянным и составляло 0.5 миллиона импульсов.

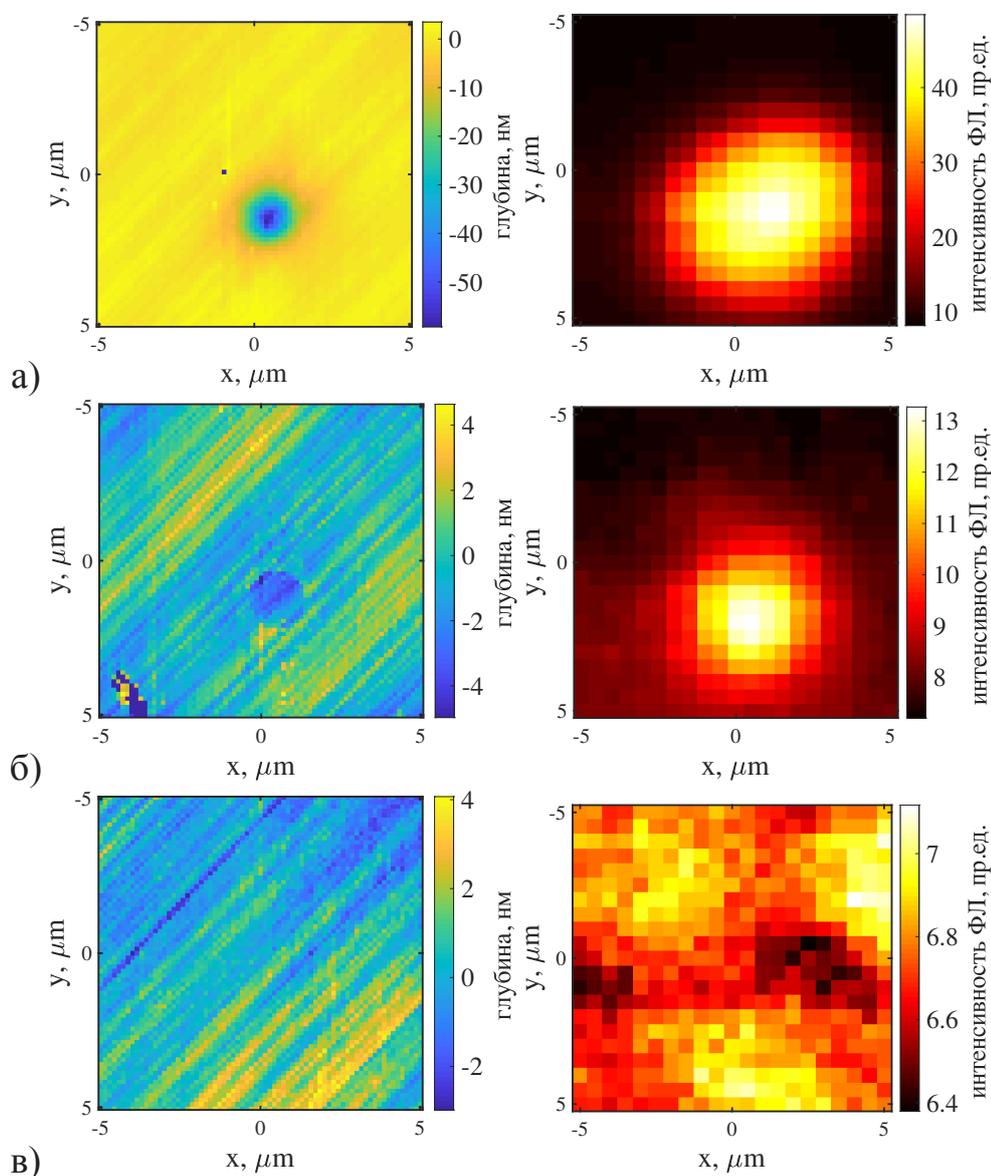


Рисунок 6.5 — Влияние длины волны излучения на процессы наноабляции и генерации NV центров. В левом столбце показаны АСМ изображения поверхности алмаза, облученной на разных длинах волн. В правом столбце показаны соответствующие ФЛ карты: (а)  $\lambda = 266$  нм,  $F = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup>, (б)  $\lambda = 400$  нм,  $F = 1.3$  Дж/см<sup>2</sup> и (в)  $\lambda = 800$  нм,  $F = 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Все плотности энергии были приблизительно равны 80% порогового значения графитизации для конкретной используемой длины волны ( $F \approx 0.8F_g^\lambda$ ). Дозы облучения были идентичны:  $N = 0.5$  млн. импульсов.

Были обнаружены как сходства, так и различия между результатами облучения на разных длинах волн. Кратер без графитизации и усиление эмиссии ФЛ (рис. 6.5, слева и справа соответственно) наблюдались внутри облученной зоны при использовании лазерного излучения с длиной волны 266 или 400 нм. В первом случае оба эффекта были гораздо более интенсивными. Экспозиция 800 нм была исключением из этой схемы - после облучения никаких изменений не наблюдалось. Кроме того, не было обнаружено изменений и при существенно больших дозах облучения, вплоть до 100 млн. импульсов.

Рисунок 6.5 качественно иллюстрирует четкую корреляцию между травлением поверхности алмаза и образованием комплексов NV. Эти данные показывают, что процесс нанооблечения имел решающее значение: чем глубже был нанооблещенный кратер, тем сильнее было усиление излучения ФЛ вне зависимости от того, каким образом свет на определенных длинах волн стимулировал травление и перестройку алмазной решетки. Если углерод не удалялся с поверхности (при 800 нм облучении), NV центры не возникали.

**Сравнение кинетики нанооблечения и генерации NV центров для видимого и ультрафиолетового излучения.** Рисунок 6.6 иллюстрирует кинетику лазерно-индуцированных процессов в алмазе. Ранее было показано, что зависимость глубины нанооблещенного кратера от дозы облучения является линейной для алмаза (см. Главу 4 и, например, [27] и для алмазоподобных материалов [223]. Данные на рисунке 6.6 описывают такое же поведение. Следует отметить, что травление поверхности не было равномерным; в ходе облучения развивались наноразмерные структуры (рис. 6.7). Подобная морфология типична для поверхности окисленного алмаза [224], а также наблюдалась после лазерного облучения наносекундными импульсами на длине волны 266 нм [178].

Спектры фотолюминесценции подтверждают, что полученные центры окраски действительно являлись NV комплексами (рис. 6.6а). Форма спектров оставалась неизменной при облучении; отношение количества вновь созданных  $NV^-$  к  $NV^0$  было постоянным (также как и в случае 266 нм воздействия).

Как показано выше, зависимость сигнала ФЛ от числа лазерных импульсов близка к логарифмической [28]. В обсуждаемых экспериментах был получен набор пятен с относительно небольшой дозой облучения. Их анализ показал, что кинетика генерации NV центров линейна для малых доз (рис. 6.6б). Длительность этой линейной стадии составляла около  $10^6$  импульсов для 400 нм облучения и

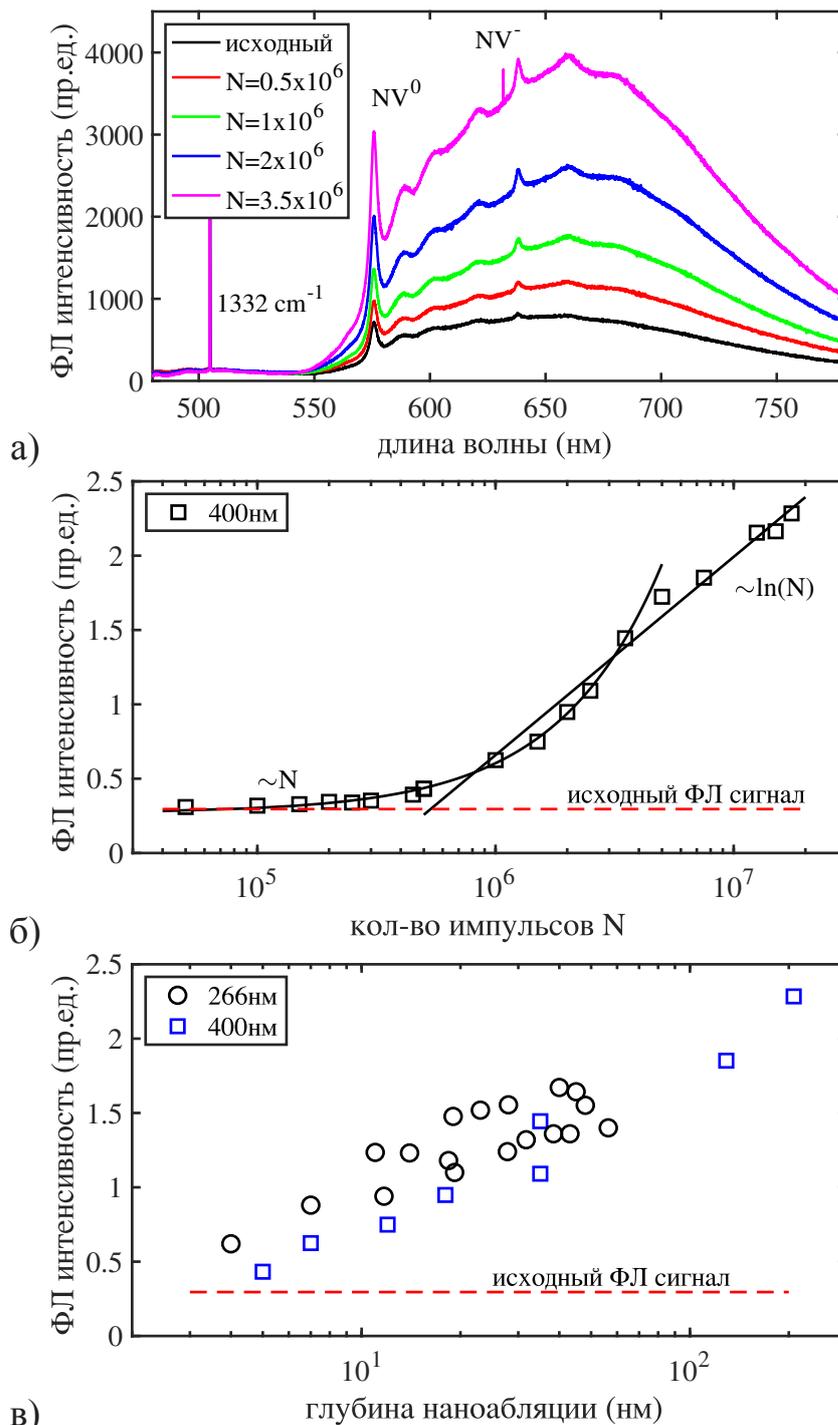


Рисунок 6.6 — Кинетика лазерной модификации алмаза с помощью наноабляции: (а) спектры фотолюминесценции исходного алмаза и алмаза, облученного 400 нм излучением с нарастающей дозой  $N$ . (Линия 505 нм соответствует рамановскому пику. Полосы 575 нм и 638 нм представляют собой БФЛ нейтральных и отрицательно заряженных центров.) (б) интегральный сигнал ФЛ как функция  $N$  ( $\lambda = 400$  нм,  $F = 1.3$  Дж/см<sup>2</sup>). (в) интегральный сигнал ФЛ как функция глубины наноабляции для лазерной обработки на длине волны 400 нм и 266 нм ( $F \approx 0.8F_g$ ).

около  $10^4$  импульсов для 266 нм облучения. Следует отметить, что при таких дозах количество удаляемого материала довольно мало и сопоставимо с шероховатостью поверхности ( $\sim 1$  нм). В результате глубина этих мелких кратеров не могла быть надежно измерена.

Данные, показанные на рисунке 6.6б, показывают, что в результате лазерного облучения интенсивность ФЛ сигнала увеличивается почти в десять раз по сравнению с исходным уровнем. Реальное соотношение произведенных NV центров к исходным может быть даже выше, если дефекты возникают внутри очень тонкого слоя. Действительно, слой с новыми центрами не толще, чем 1 мкм - приблизительная глубина проникновения лазерного излучения. В этом случае число новых NV центров пропорционально приращению ФЛ, потому что люминесцентный сигнал собирается из слоя, толщина которого также составляет около 1 мкм. С другой стороны, если формирование NV центров требует наличия поверхности, они располагаются в гораздо более тонком слое. Если толщина этого слоя составляет, например, 10 нм, локальная концентрация образующихся центров, по меньшей мере, в 1000 раз превышает исходную.

На рисунке 6.6в показана зависимость сигнала ФЛ от глубины наноабляции для глубоких кратеров ( $> 1$  нм). Видно, что данные, полученные для разных лазерных гармоник, близки друг к другу. Этот факт количественно подтверждает прямую корреляцию между наноабляционным травлением и образованием NV центров. Другими словами, только количество удаленного с поверхности углерода имеет значение для генерации NV центров. Ни параметры импульса, ни доза

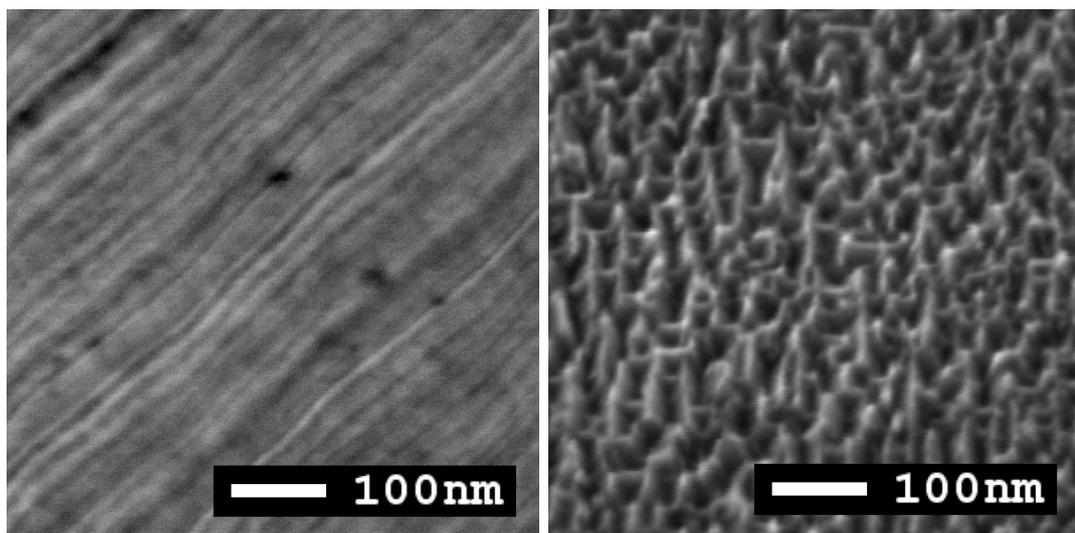


Рисунок 6.7 — СЭМ изображения поверхности алмаза до (слева) и после (справа) 266 нм облучения лазерными импульсами  $1.2 \cdot 10^5$  при  $0.4$  Дж/см<sup>2</sup>.

облучения не важны сами по себе. Можно сделать вывод, что если лазерное воздействие с некой эффективностью приводит к наноабляции, с той же степенью эффективности оно будет вызывать генерацию NV центров.

**Влияние плотности лазерной энергии на скорость генерации NV центров** было исследовано путем изменения энергии импульса при воздействии 266 нм излучением. Рисунок 6.8а представляет кинетику интегрального сигнала ФЛ для разных значений  $F$ . Как и ожидалось, было обнаружено, что ФЛ сигнал увеличивается быстрее при высокой плотности излучения лазера и медленнее при низкой интенсивности излучения лазера. Образец подвергался относительно длительному облучению, и конечная глубина кратера при минимальной дозе облучения превышала 10 нм. В результате линейная часть ФЛ кинетики была потеряна. Зависимости были близки к логарифмическим при всех используемых интенсивностях (рис. 6.8а).

Зависимости сигнала ФЛ от глубины кратера показаны на рисунке 6.8б. Как видно, кривые следуют логарифмическому закону, поскольку динамика роста глубины кратера от дозы - линейная. Что более важно, эти данные показывают, что приведенный выше вывод об исключительной роли удаления материала в генерации NV-центров не является совершенно корректным. Фактически, количество создаваемых NV центров существенно зависит как от количества удаленного углерода, так и от интенсивности излучения. Чтобы прояснить роль плотности энергии, удобно использовать специальную величину - приведенный ФЛ сигнал. Он рассчитывался как отношение приращения интенсивности ФЛ к глубине кратера для конкретной плотности энергии. Физически эта величина пропорциональна эффективности образования дефектов по отношению к эффективности удаления атомов углерода.

Чтобы исключить логарифмическую нелинейность зависимости сигнала ФЛ от глубины (рис. 6.8б), были учтены только небольшие дозы облучения. Расчетные данные представлены на рисунке 6.8в. Легко видеть, что приведенный ФЛ сигнал пропорционален квадрату плотности энергии. Учитывая двухфотонное поглощение, можно сделать вывод, что отношение эффективности образования NV центров к эффективности удаления атомов пропорциональна концентрации плазмы, возбуждаемой в решетке алмаза фемтосекундным светом.

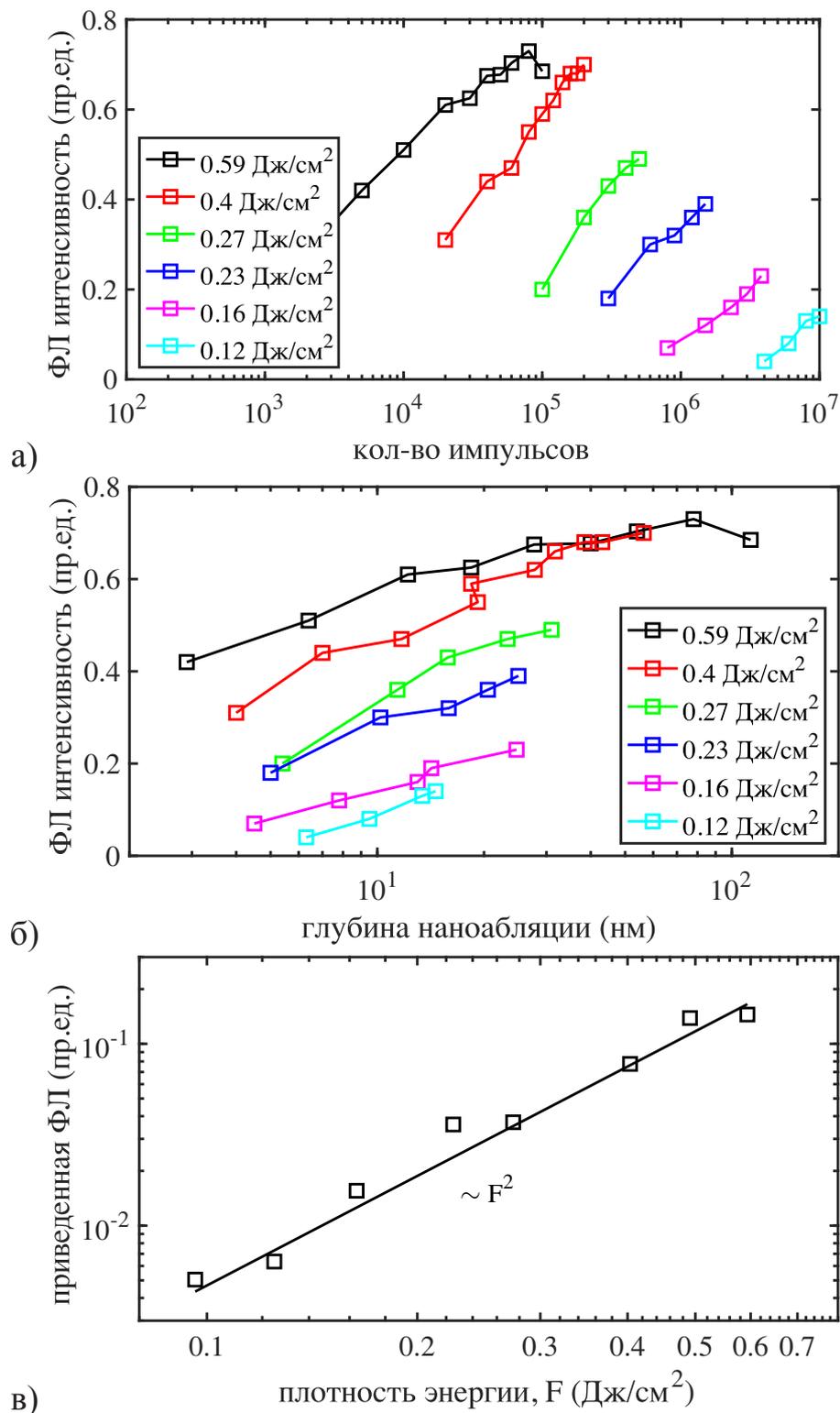


Рисунок 6.8 — Влияние плотности энергии на процесс генерации NV центров: (а) кинетика интегрального сигнала ФЛ при различных значениях  $F$  ( $\lambda = 266$  нм), (б) интегральный сигнал ФЛ в зависимости от глубины наноабляции при тех же условиях и (в) зависимость приведенного сигнала ФЛ (отношение сигнала ФЛ к глубине наноабляционного кратера) от плотности лазерной энергии.

**Возможный механизм лазерно-стимулированного формирования NV центров.** Широко принятый механизм образования азотных вакансионных центров в алмазе включает радиационное образование вакансий в решетке и захват подвижных вакансий азотом замещения в результате отжига. Этот механизм может быть распространен на лазерное облучение, если понять, каким образом воздействие света создает вакансии в кристалле алмаза. Ключевой проблемой здесь является относительно высокая энергия, которая должна быть передана атому углерода для его смещения и образования пары Френкеля в кристаллической решетке. Эта энергия оценивается в  $\sim 35$  эВ [225], тогда как энергия, полученная электронно-дырочной парой при поглощении, сравнима обычно с энергией запрещенной зоны в несколько электронвольт.

Стоит отметить, что фотолитические дефекты, то есть дефекты, возникающие в результате безызлучательной рекомбинации электронов и дырок, могут появляться в некоторых диэлектриках даже при этих условиях. Ключевым фактором являются самозахваченные электронные возбуждения (в основном, экситоны) [226; 227], которые приводят к разрыву связей в решетке и их реконфигурации [228]. Этот механизм объясняет фотолитическую окраску галогенидов щелочных металлов [229], стекол [23] и т.д. Однако в случае алмаза (и многих других кристаллов) экситоны не способны находиться в локализованном состоянии [230]. Было показано, что большинство возбужденных пар  $e-h$  в алмазе остаются свободными до тех пор, пока не рекомбинируют, передавая всю свою энергию на нагрев решетки [51].

Чтобы преодолеть эту проблему, необходимо, чтобы какая-то, относительно небольшая часть носителей оказалась захвачена уже присутствующими в кристалле дефектами [230]. Можно предположить, что поскольку захват электронных возбуждений в верхнем атомном слое гораздо более эффективен, чем в объеме, дефекты имеют тенденцию возникать вблизи поверхности. Поверхностные атомы с частично разрушенными связями подвергаются окислению и удаляются - приводя к наноабляционному травлению. Удаленные углеродные атомы создают пустые ячейки в решетке, которые можно рассматривать как поверхностные вакансии - зародыши традиционных вакансий. В неустойчивой возбужденной решетке некоторая часть этих вакансий диффундирует с поверхности в объем алмаза, где поверхностные вакансии превращаются в обычные и при встрече с азотом реагируют с ним и образуют NV-центры. В результате такой диффузии, которая тем интенсивней, чем сильнее ионизован кристалл, решетка внутри тонкого

приповерхностного слоя оказывается поврежденной на атомарном уровне. Хотя нанообляция предотвращает кластеризацию дефектов на поверхности и последующую графитизацию, в этом слое алмаз постепенно накапливает NV центры.

**Фотостимулированная диффузия как ключевой процесс при лазерном формировании NV центров.** Согласно этому механизму образование NV центров является двухстадийным процессом, и его скорость пропорциональна произведению количества созданных на данный момент вакансий и скорости их диффузии. Эта модель согласуется с данными, представленными выше. Во-первых, специфическая кинетика образования NV центров (рис. 6.6б) может быть объяснена диффузионным переносом вакансий. Первоначально вблизи поверхности имеется много атомов азота, и вакансии, перемещающиеся в любом направлении, могут легко их достичь. Но при накоплении NV центров незанятый азот оказывается все глубже. В результате для его достижения требуется больше времени, и кривая кинетики постепенно насыщается, следуя логарифмическому закону.

Во-вторых, было обнаружено, что интенсивность ФЛ (т.е. концентрация NV центров) пропорциональна произведению глубины нанообляции (количества созданных вакансий) и концентрации лазерно-индуцированной плазмы (рис. 6.8б-в). Предполагается, что второй множитель возникает из-за необходимости диффузии вакансий, которая, по-видимому, является по своей природе фотопроцессом. Следует отметить, что при облучении образца на разных длинах волн в режиме предабляции ( $F \approx 0.8F_g$ ) концентрации электронно-дырочной плазмы были близки [45]. В этих условиях скорости диффузионного переноса вакансий с поверхности также были близки. Таким образом, количество создаваемых NV-центров зависело только от количества созданных вакансий или, другими словами, от глубины кратера (рис. 6.6в).

На рисунке 6.9 показана схема предполагаемых каскадных реакций, приводящих к возникновению NV центра. Сначала, как уже было сказано, реагируя с кислородом и покидая верхний слой, атом углерода создает зародыш вакансии. Чтобы этот зародыш мигрировал в кристалл и создал полноценную вакансию, необходимо одновременно возбудить связи соседнего атома, лежащие ниже зародыша. Такой атом имеет три электронные связи с решеткой, поэтому скорость диффузии вакансий по кристаллу будет зависеть от интенсивности излучения как  $\sim F^6$ . Таким образом, скорость образования NV центров ограничена не скоростью

образования вакансий, а скоростью их диффузии. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 6.4).

Ключевая роль диффузии подтверждается описанной выше логарифмической зависимостью интенсивности люминесценции вновь образованных NV центров от числа лазерных импульсов (рис. 6.3). Логарифмическое поведение означает, что эффективность формирования NV центров падает с каждым последующим лазерным импульсом. Действительно, если NV центры образуются из вакансий, мигрирующих с поверхности, то время, в течение которого вакансии достигают замещающего азота в объеме, увеличивается, т.е. скорость заполнения вакансий возбужденного лазером объема кристалла непрерывно уменьшается.

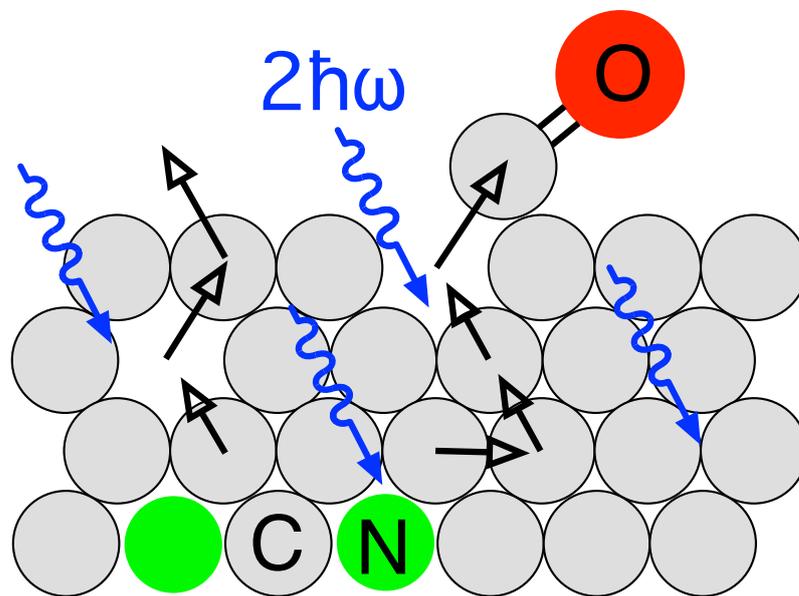


Рисунок 6.9 — Схема, иллюстрирующая процессы, которые определяют фотостимулированное образование NV-центра в алмазе: (i) синие стрелки показывают излучение, возмущающее связи C-C в процессе двухфотонного поглощения, (ii) черные стрелки показывают диффузию вакансий в алмазе, (iii) реакция адсорбированного кислорода (красный шарик) с углеродом, (iv) примесной азот (зеленый шарик) реагирует с вакансией и образует NV комплекс.

## 6.2 Лазерная наноабляция как новый метод формирования активных наноструктур для алмазной фотоники

Традиционный подход при лазерной обработке основан на импульсном нагреве и испарении поверхностного слоя алмаза, которое сопровождается графитизацией - трансформацией алмазной решетки в зоне облучения в аморфную углеродную фазу (см. Главу 3). В настоящее время для удаления графитизованного слоя используется процесс окисления. Однако ни этот, ни другие методы не обеспечивают полное удаление с поверхности неалмазной фазы [168].

Для применения алмаза в фотонике наличие этого остаточного графита чаще всего означает ненужные потери на поглощение, от которых необходимо избавиться. Особенно это верно для элементов силовой оптики, например, алмазных дифракционных элементов, в которых поглощающие включения определяют лучевую стойкость.

В данной Главе исследуется возможность применения альтернативного лазерного метода - наноабляции для создания фотонных элементов: нанорельефа алмазной дифракционной решетки и массива люминесцирующих пикселей. Также рассматривается вопрос возможности он-лайн контроля наноабляции с помощью низкокогерентной интерферометрии (подобно тому, как с ее помощью контролировалась абляция - см. раздел 3.4)

**Стабильность наноабляционной обработки.** При создании оптических элементов первостепенное значение имеет степень воспроизводимости структуры их рельефа. Поскольку при лазерной обработке на поверхности осуществляется последовательное формирование отдельных структурных блоков, основную роль в обеспечении регулярности играет стабильность скорости травления. В свою очередь, на стабильность травления влияют два фактора: колебания энергии излучения от импульса к импульсу и неоднородность структуры кристалла для различных точек поверхности.

Оценить влияние флуктуаций энергии отдельного импульса можно из соотношений, устанавливающих связь между скоростью травления и плотностью энергии в пятне для конкретного лазерного источника. Отметим, что эти соотношения, как правило высоко нелинейны, поскольку алмаз - широкозонный

диэлектрик и энергия излучения передается в решетку в результате многофотонного поглощения. Это обстоятельство увеличивает требования к стабильности импульсного излучения.

Что касается неоднородности структуры кристалла в разных точках, то этот вопрос более сложный. Это могут быть как точечные дефекты в окисляемом слое вещества (толщиной  $\sim 1000$  атомных слоев), так и поглощающие включения в области диссипации лазерной энергии толщиной  $\sim 1$  мкм (коэффициент двухфотонного поглощения  $\beta = 0.9$  см/ГВт для  $\lambda = 266$  нм [45]). Целью проведенных экспериментов было измерение величины флуктуаций глубины кратера от одной точки поверхности к другой и оценка вклада в эти флуктуации неоднородностей, исходно присутствующих в кристалле.

На рисунке 6.10 показана динамика изменения энергии лазерных импульсов и соответствующие глубины кратеров, созданных при облучении поверхности ( $3 \cdot 10^6$  импульсов на кратер). В течение обработки энергия измерялась 10 раз в каждой точке поверхности (кратере). Относительное среднеквадратичное отклонение энергии в процессе обработки составило  $\sigma_E \approx 1.5\%$ . При использовании 266 нм фемтосекундного излучения скорость травления  $r$  зависит от плотности

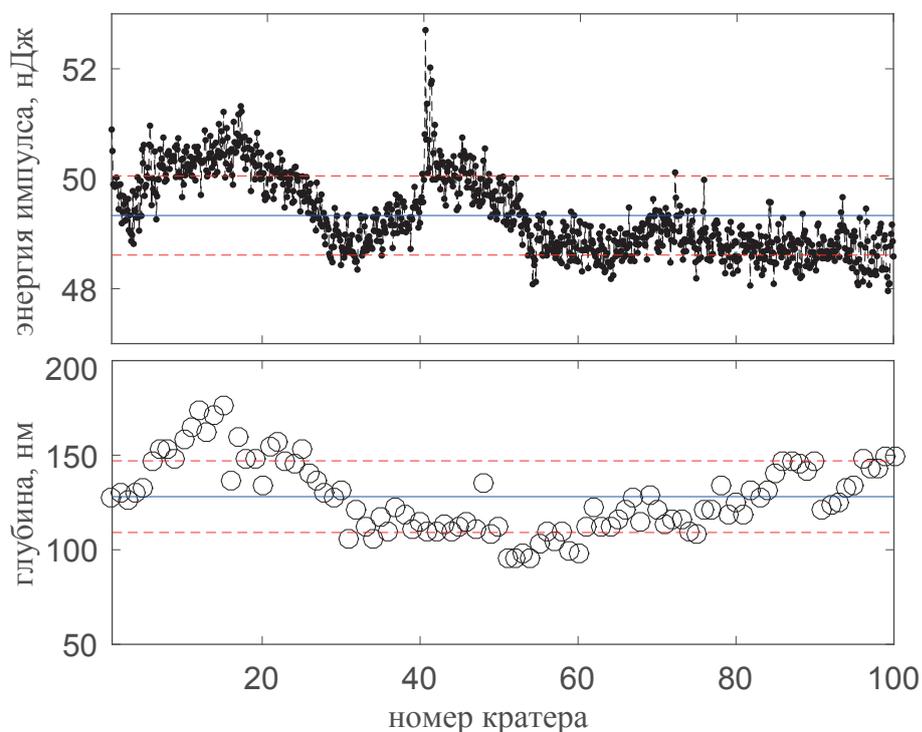


Рисунок 6.10 — Динамика изменений энергии лазерного излучения и глубины кратеров

энергии  $F$  как  $r \sim F^4$  [194]. В этих условиях флуктуации глубины кратера  $\sigma_r$  должны характеризоваться приблизительно в 4 раза большим значением:  $\sim 6\%$ .

Однако относительный разброс по глубине оказался выше, а именно  $\sigma_r \approx 15\%$ , что можно отнести к обсужденному выше эффекту неоднородности материала образца от точки к точке. Отметим, что на рисунке 6.10 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.

**Алмазная дифракционная решетка.** Оптические свойства структуры на алмазной поверхности исследовались на примере двумерного ( $10 \times 10$  кратеров) массива со средней глубиной 130 нм (рис. 6.11). Период решетки составлял 8 мкм, размер массива, соответственно,  $80 \times 80$  мкм. Отметим, что в некоторых компактных областях регулярность структур по глубине была значительно выше средней

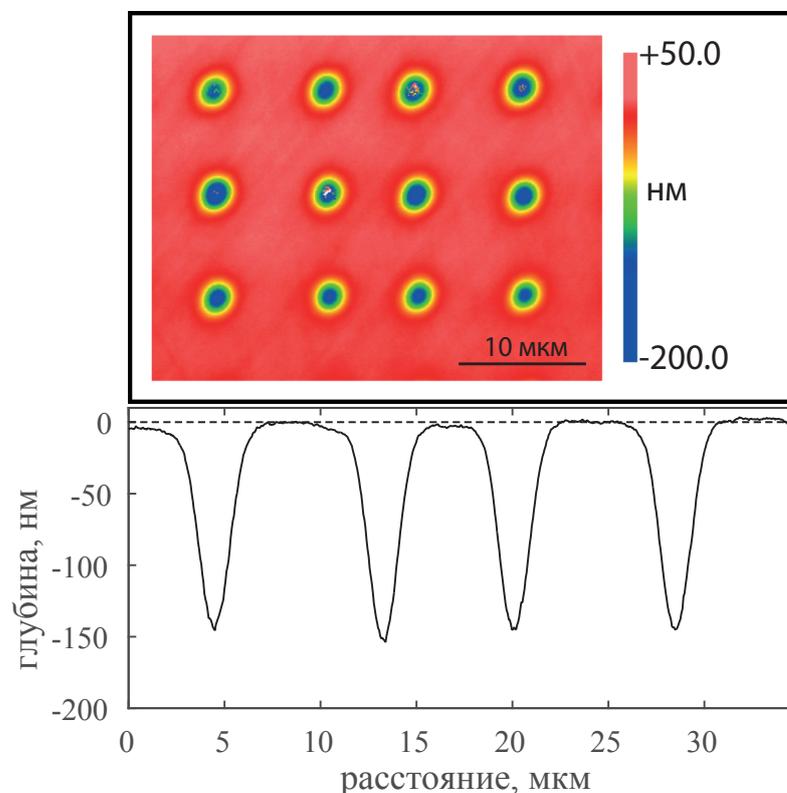


Рисунок 6.11 — Участок двумерного массива кратеров на поверхности алмаза

по образцу. Так на представленном профиле при средней глубине 145 нм максимальный разброс составлял  $\pm 5$  нм (рис. 6.11).

Исследование оптических свойств сформированной структуры велось с помощью второй гармоники непрерывного Nd:YAG лазера (532 нм), излучение которого фокусировалось 100 мм сферической линзой. Дифракционная картина наблюдалась в отраженном свете. При используемой геометрии эксперимента возможно наблюдение 14-ти главных порядков дифракции. Остальные не выйдут 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. Реальный профиль кратеров был заменен на прямоугольный с 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 рисунке 6.12. Они демонстрируют хорошее взаимное соответствие и показывают, что сформированный 2D массив действительно работает как фазовая решетка высокого качества.

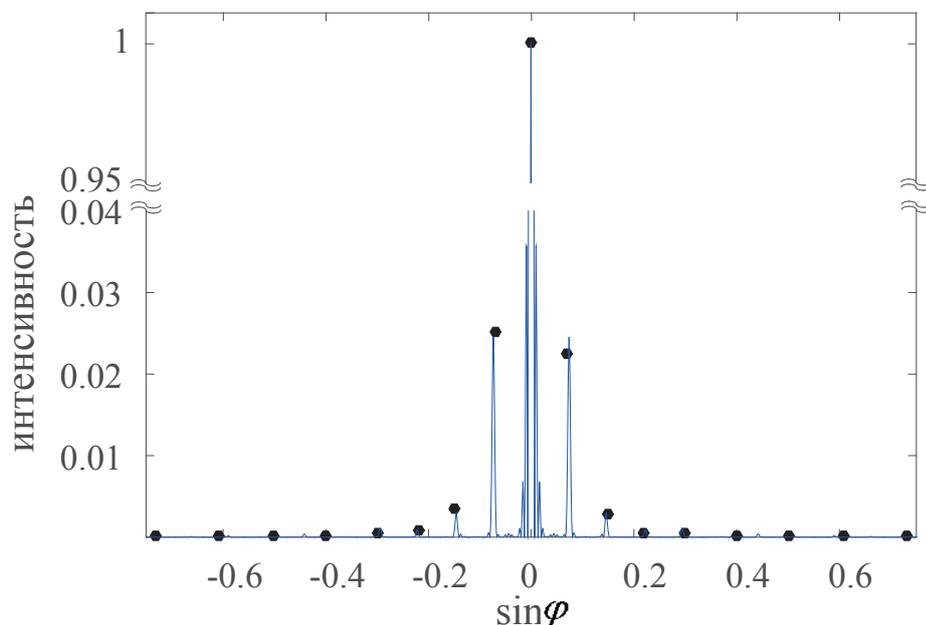


Рисунок 6.12 — Угловое распределение интенсивности дифрагировавшего света. Точки - экспериментальные данные, сплошная линия - результат моделирования.

Интенсивность нулевого максимума нормирована на 1.

**Матрица люминесцирующих микроточек на алмазе.** Наноабляционная обработка существенно увеличивает потенциал лазерного воздействия на поверхность алмаза. Кроме собственно нанопрофилирования оказывается возможным генерация дефектов в приповерхностном слое алмаза. Предложенный режим позволяет эффективно контролировать генерацию вакансий на поверхности алмаза, изменяя энергию импульсов и их количество в широком диапазоне их значений без развития графитизации. Важно подчеркнуть, что в этом режиме лазерное повреждение алмазной решетки не обнаружено: ширина бесфонной линии NV центров, полученных в результате лазерного воздействия, была равна ширине бесфонной линии исходных (природных) NV центров (рис. 6.2).

Картографирование поверхности позволяет установить, что размеры наноаблированных и люминесцентных зон хорошо согласуются с нелинейными зависимостями скоростей нанооблации и генерации NV центров от плотности лазерной энергии (см. рис. 6.4). В случае нелинейности  $k$ -порядка размер зоны воздействия должен быть в  $\sqrt{k}$  раз меньше размера пучка, т.е. радиус зоны люминесценции должен составлять  $w_{beam}/\sqrt{6} \approx 0.8$  мкм, а радиус наноабляционного кратера -  $w_{beam}/\sqrt{4} \approx 1$  мкм. Оба значения оказываются довольно близки к экспериментальным данным. Отметим, тем не менее, что в случае области, содержащей созданные NV центры, это верно только для небольшой дозы воздействия ( $< 0.5 \cdot 10^6$  импульсов). При больших дозах ее радиус постепенно увеличивался благодаря диффузии вакансий от 0.8 мкм до  $\sim 2$  мкм (такие размытые пятна показаны на рисунке 6.5а,б).

Рисунок 6.13 иллюстрирует воспроизводимость образования NV центров в режиме нанооблации. На поверхности кристалла было изготовлено 100 кратеров. Стандартное отклонение энергии импульса в процедуре обработки составило приблизительно 1.5%. Средняя глубина кратера составляла  $145 \pm 10$  нм, а разброс сигнала ФЛ имел среднее значение около  $\pm 5\%$ , тогда как контраст ФЛ достигал 10.

**On-line контроль наноабляционной обработки.** Наноабляционное травление алмаза проводилось при плотности энергии на 10% ниже порога многоимпульсной графитизации [30]. Процедура облучения состояла из семи серий с разным количеством импульсов, в течение каждой из которых собирались данные по толщине пластины в зоне облучения. Полученные кратеры, пример топологии которых показан на рисунке 6.14, имели глубину до 200 нм. Таким образом, *in situ*

(низкокогерентная интерферометрия) и *ex situ* (оптическая профилометрия) данные сопоставлялись между собой не только для максимальной дозы облучения, но и для промежуточных доз.

Зависимости толщины алмаза от дозы облучения представлены на рисунке 6.15. Для наглядности зависимости искусственно смещены друг относительно

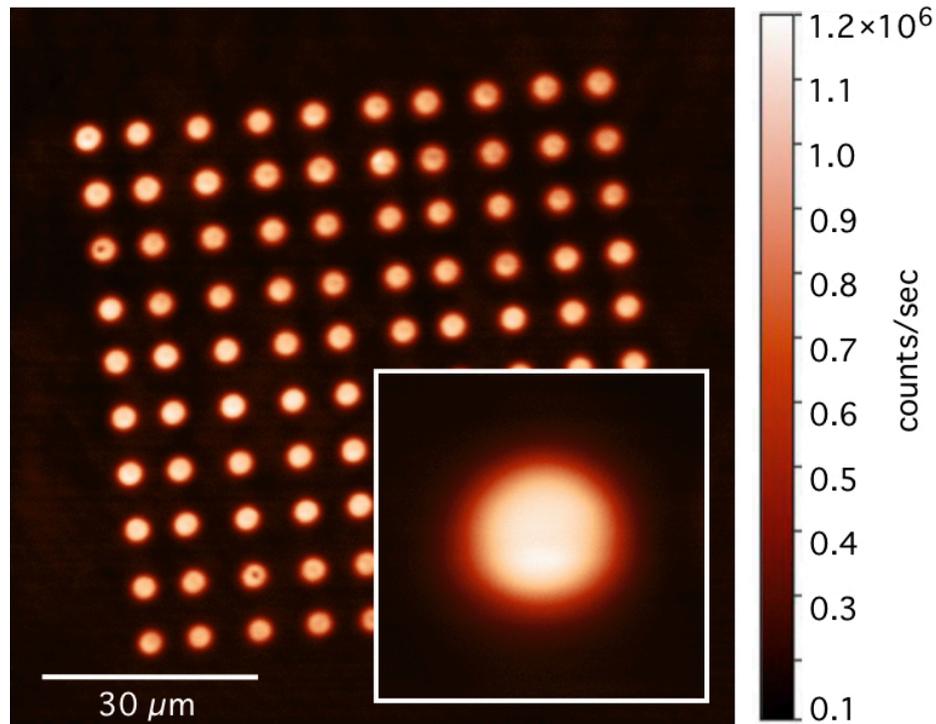


Рисунок 6.13 — ФЛ изображение массива  $10 \times 10$  люминесцирующих точек с периодом 8 мкм, полученное с помощью конфокального микроскопа. На вставке показано увеличенное изображение отдельного пикселя.

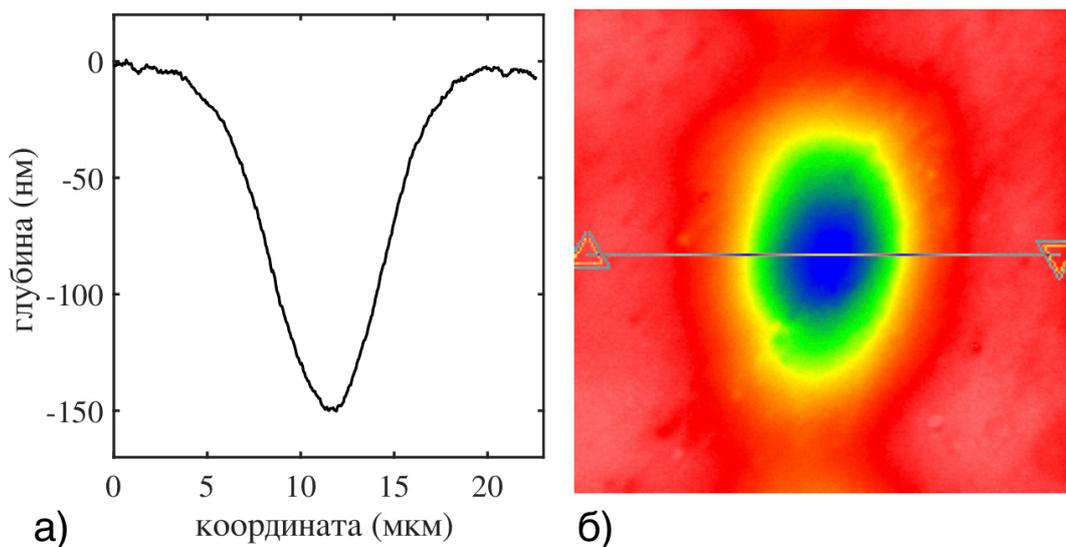


Рисунок 6.14 — Профиль (а) и рельеф (б) поверхности алмазной пластины после лазерного облучения в режиме наноабляции.

друга на величину 4 нм. В действительности, начальная толщина в разных точках поверхности отличалась на величину  $\sim 100$  нм, которая определялась неплоскостностью образца. Полученные данные показывают, что в процессе облучения толщина образца уменьшается, что соответствует формированию кратера, и это уменьшение линейно зависит от дозы облучения. Эта корреляция позволяет, в режиме реального времени усредняя шум отдельных измерений, определять глубину травления с субнанометровой точностью.

Однако существуют две проблемы. Во-первых, хотя первоначальная толщина образца ( $\approx 510$  мкм) была измерена корректно, рассчитанные глубины кратеров были занижены в несколько раз по сравнению с *ex situ* измерениями. На вставке к рисунку 6.15 показано сопоставление данных оптической профилометрии и данных низкокогерентной интерферометрии, причем последние увеличены в  $K = 8$  раз. При такой поправке наблюдается хорошее соответствие. Отметим, что пока кратер мелкий *in situ* измерения даже ближе к ожидаемой линейной зависимости, поскольку проводятся в одной точке образца, тогда как *ex situ* измерения сделаны в разных точках. Вторая проблема состоит в том, что указанная линейность нарушается, когда глубина кратера достигает  $\sim 100$  нм.

Оба артефакта являются следствием несогласованности размеров зоны травления и зоны измерения. Как уже отмечалось, толщина используемых пластин варьировалась в диапазоне 500-700 мкм. В этих условиях, чтобы обеспечить эквивалентные условия отражения зондирующего пучка от обеих поверхностей алмаза фокусное расстояние объектива составляло 240 мм. Размер пятна при этом составлял около 30 мкм, что меньше размера зоны обработки в абляционном режиме ( $\sim 40$  мкм) и больше зоны обработки в наноабляционном режиме ( $\sim 10$  мкм). Увеличить размер зоны наноабляции в описываемых экспериментах было нельзя: лимитирующим фактором являлась энергия импульса на третьей гармонике, которая использовалась для воздействия на алмаз.

В результате интерференционный сигнал разбивался на две компоненты: отраженная от обработанного и отраженная от необработанного участков поверхности. Огибающая от первой компоненты сдвигалась при травлении, огибающая второй была неподвижна. Суммарная огибающая также сдвигалась, но значительно медленнее. В первом приближении этот сдвиг уменьшался в соответствии с отношением интенсивности полезного сигнала (отраженного из кратера) к суммарной отраженной интенсивности. Указанное отношение легко оценить из соотношения площадей зоны травления и зоны, освещенной низкокогерентным

светом. Оно составляет  $(30 \text{ мкм} / 10 \text{ мкм})^2 = 9$ , что согласуется с коэффициентом  $K = 8$ , который был подобран, чтобы согласовать результаты *in situ* и *ex situ* измерений.

Насыщение динамики травления также является следствием слишком большого размера зоны измерений. При увеличении глубины наноабляционного кратера растет угол наклона его стенок. При этом, как уже упоминалось, часть отраженного излучения теряется. Причем теряется именно полезный сигнал; сигнал, отраженный от необработанного участка, остается постоянным. Уменьшение доли полезного сигнала, в свою очередь, приводит к увеличению коэффициента  $K$  и нелинейности зависимости глубины кратера от дозы облучения.

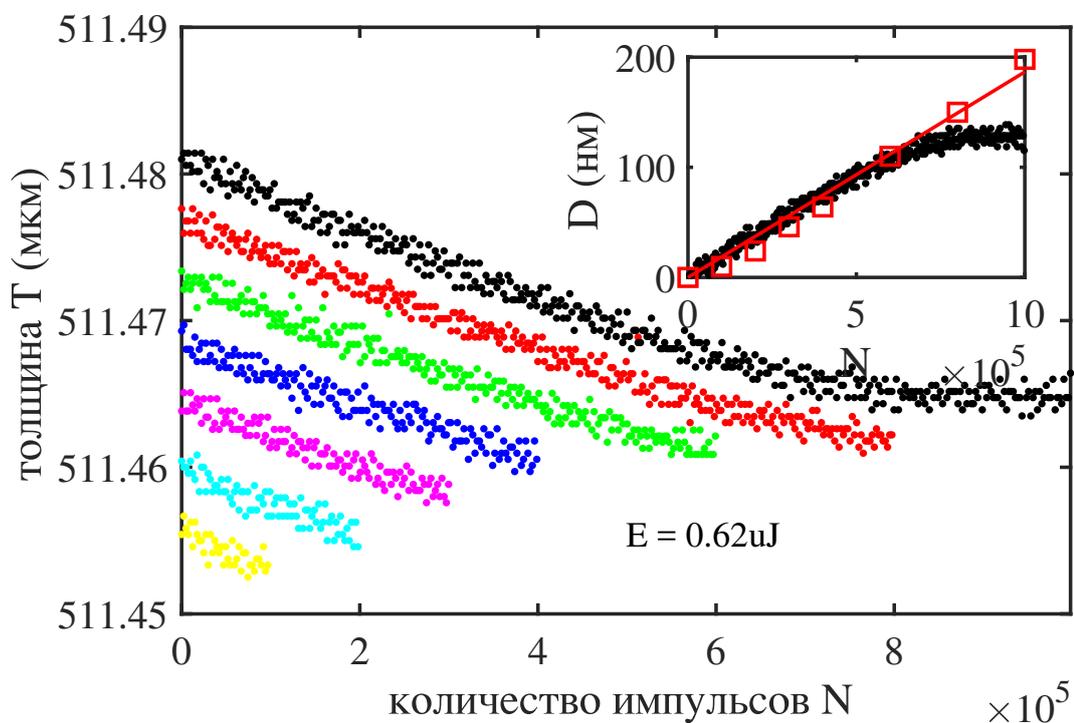


Рисунок 6.15 — Уменьшение толщины алмазной пластины в результате наноабляции ее поверхности. На вставке показана зависимость глубины наноабляционного кратера от дозы облучения, полученные *in situ* с помощью низкокогерентной интерферометрии и *ex situ* с помощью оптического профилометра.

### 6.3 Выводы к Главе 6

Основные результаты исследований, изложенных в данной Главе, заключаются в экспериментальной демонстрации возможности лазерной инициации процессов атомарного масштаба в алмазе, а именно, генерацию структурных дефектов с последующим формированием примесных комплексов.

1. Был обнаружен и исследован процесс генерации NV центров в приповерхностном слое алмаза с помощью УФ фемтосекундной лазерной обработки в режиме нанооблации. Экспериментально показано, что помимо известной графитизации, которая приводит к полному коллапсу решетки алмаза, лазерное возбуждение электронной подсистемы алмаза позволяет точно перегруппировывать связи в решетке алмаза. Предложена модель фотолитического образования вакансий на поверхности алмаза и их последовательной фотолитической диффузии в объеме, где они образуют NV комплексы.
2. Установлена зависимость скорости генерации NV центров от плотности лазерной энергии, а также факт строгой корреляции между этим процессом и нанооблацией, что позволяют утверждать, что лазерно-индуцированная генерация дефектов в алмазе является фотостимулированным процессом. Возможная интерпретация полученных результатов заключается в том, что процесс формирования NV проходит как минимум три последовательных этапа. Во-первых, интенсивный свет сильно возмущает электронную подсистему алмаза, однако сопутствующий нагрев еще недостаточен, чтобы произошел графитизационный переход. Ионизация стимулирует поверхностные реакции с адсорбированным кислородом и в результате нанооблационного травления на поверхности в углеродной решетке образуются пропуски - узлы, не заполненные атомами углерода. Собственно, находясь на поверхности, эти лакуны в решетке еще не являются полноценными вакансиями, однако часть из них может диффундировать вглубь кристалла, тем самым став ими. Созданные таким образом вакансии будут диффундировать по кристаллу, пока примесные атомы азота не захватят их и не образуют NV комплексы. В этой схеме улавливание вакансий является вторичным процессом,

и скорость образования NV центров определяется механизмом лазерно-индуцированного образования вакансий и их диффузии.

3. Установлено, что ширина безфононных линий фотолюминисценции NV центров в зоне облучения не уширяется по сравнению с необработанным алмазом, что свидетельствует об отсутствии лазерно-индуцированного повреждения алмазной решетки и, соответственно, о новых перспективах развития лазерных методов локальной генерации структурно-примесных дефектов в алмазе, которые являются исключительно важными для решения различных задач квантовой оптики, нанофотоники и наносенсорики.
4. Полученные результаты показывают, что фемтосекундная лазерная нанообработка является перспективным инструментом для управления образованием NV центров. При достаточно низкой плотности лазерной энергии формирование одного NV центра потребует несколько лазерных импульсов, что позволяет контролировать его формирование и, таким образом, контролируемо создавать однофотонные излучатели в нужных местах поверхности.
5. Продемонстрирована экспериментальная возможность применения безграфитизационного режима лазерного травления алмаза для высокорегулярного наноструктурирования его поверхности. Исследованы оптические свойства одной из таких структур -  $10 \times 10$  массива 4 мкм кратеров глубиной 130 нм. Для формируемой этим массивом дифракционной картины продемонстрирована хорошее соответствие между экспериментальными данными и численным моделированием. Получены экспериментальные оценки степени регулярности глубины формируемых структур, показано, что они определяются как флуктуациями энергии лазерного источника, так и неоднородностью материала от точки к точке.
6. Проведенные исследования показали возможность применения низкокогерентной оптической интерферометрии для локального бесконтактного измерения оптической толщины монокристаллических пластин алмаза и для прецизионного on-line контроля нанообработочного травления этих пластин, например, при изготовлении дифракционных оптических элементов и элементов нанофотоники. В режиме реального времени достигнута точность контроля глубины воспроизводимого рельефа не хуже

10 нм, что открывает путь к автоматизации процессов лазерного профилирования, микро и наноструктурирования прозрачных сверхтвердых материалов.

## Заключение

В диссертации, в соответствии с ее целью, решена следующая научная проблема: изучено воздействие импульсного лазерного излучения на поверхность алмаза, систематизированы основные процессы, инициируемые облучением при различной интенсивности: абляция, графитизация, наноабляция, генерация структурных дефектов. В экспериментах использован широкий набор лазерных источников с длительностью импульса в диапазоне от микро- до фемтосекунд. Наиболее детальные исследования выполнены с ультракороткими импульсами ( $\tau \sim 100$  фс), которые позволяют передавать лазерную энергию в алмаз за заметно меньшие времена, чем требуется для нагрева его решетки. Проведены комплексные исследования лазерно-индуцированных процессов, что позволило не только получить новые экспериментальные данные и упорядочить картину воздействия интенсивного излучения на алмаз, но и реализовать новые подходы к микро/нано обработке его поверхности.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Установлены основные закономерности испарительной абляции поверхности алмаза лазерными импульсами длительностью 100 фс - 1 мкс. Экспериментально обосновано, что поверхностная графитизация алмаза, сопровождающая абляцию, является термостимулированным процессом. Разработаны физические подходы к управлению толщиной (10 нм ÷ 3 мкм) и структурой графитизированного в процессе абляции поверхностного слоя.
2. Исследован новый режим многоимпульсного травления алмаза со сверхнизкими скоростями удаления материала (менее  $10^{-2}$  нм за 1 импульс), названный наноабляцией. Данный режим реализуется в окислительной воздушной атмосфере и протекает без сколько-нибудь заметной графитизации поверхности (нет изменения оптического пропускания и отражения в зоне воздействия). Установлено, что наноабляция является многофотонным фотостимулированным процессом - скорость удаления материала  $r$  зависит от плотности лазерной энергии  $F$  как  $r \sim F^k$ , где показатель  $k$  зависит от длины волны излучения и длительности импульса. Экспериментально обоснована роль фотовозбуждения электронной подсистемы алмаза; продемонстрировано, что скорость наноабляции

определяется концентрацией возбужденных излучением носителей, которая достигает  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$  без необратимого разрушения решетки алмаза.

3. Исследован особый переходной режим лазерного воздействия на алмаз, реализующийся при плотностях энергии ниже порога графитизации одиночным импульсом и выше плотностей энергии, при которых устанавливается нанообляция. В этом режиме обнаружена аккумуляционная графитизация – алмаз постепенно (от импульса к импульсу) трансформируется в графитоподобную форму углерода. Установлено, что аккумуляционная графитизация поверхности алмаза является термостимулированным процессом, протекающим со скоростями  $\sim 10^{-4} - 1 \text{ нм/импульс}$  в зависимости от интенсивности излучения.
4. Обнаружено, что нанообляция сопровождается формированием NV центров в приповерхностном слое алмаза. Варьирование длины волны облучения позволило обнаружить четкую корреляцию между нанообляционным травлением поверхности и образованием NV комплексов. Установлено, что лазерно-индуцированная генерация NV центров в алмазе является беспороговым фотостимулированным процессом. Обнаружено, что ширина безфонных линий фотолюминисценции NV центров в зоне облучения не увеличивается по сравнению с необработанным алмазом, что свидетельствует об отсутствии лазерно-индуцированного повреждения алмазной решетки при образовании дефектов.

## Список сокращений и условных обозначений

### Константы

$\hbar$  приведенная постоянная Планка

### Параметры излучения

$\lambda$  длина волны электромагнитного излучения в вакууме

$\tau$  длительность лазерного импульса

$\omega$  частота падающей волны

$F$  плотность энергии лазерного излучения

$R_g$  гауссов радиус пучка в каустике (по уровню  $1/e$ )

### Параметры среды

$n$  показатель преломления среды

$\alpha$  оптическое поглощение среды

$\beta$  коэффициент многофотонного поглощения среды

$E_G$  ширина запрещенной зоны полупроводника

$T$  температура среды

$\chi$  температуропроводность среды

$C$  теплоемкость среды

$T_g$  температура графитизации алмаза

### Характеристики лазерного воздействия

$F_{th}^\lambda$  порог лазерно-индуцированного процесса на длине волны  $\lambda$

$F_G^s$  одноимпульсный порог графитизации

$F_G^m$  многоимпульсный порог графитизации

$d_g$  толщина графитизованного слоя

$r$  скорость (нано)абляционного удаления материала

$N_g$  количество импульсов облучения, необходимых для развития абляции в аккумуляционном режиме

### Единицы измерения

ppm particle per million, частиц на миллион

**Словарь терминов**

- CVD** chemical vapor deposition, плазмо-химическое осаждение
- ДОЭ** дифракционный оптический элемент
- НОРГ** highly oriented pyrolytic graphite, хорошо ориентированный пироли-  
тический графит
- ФЛ** фотолюминесценция
- ТРА** two photon absorption, двухфотонное поглощение
- БФЛ** безфононная линия (люминесценции)

## Список литературы

1. *Mildren, R. P.* Optical Engineering of Diamond [Текст] / R. P. Mildren, J. R. Rabeau. — Germany : Wiley-VCH, Wiley, 2013.
2. Углеродная фотоника [Текст] / под ред. В. И. Конов. — М.: Наука, 2017.
3. *Хмельницкий, Р. А.* Синтетический алмаз для электроники и оптики [Текст] / Р. А. Хмельницкий, Н. Х. Талипов, Ч. Г. В ; под ред. Р. А. Хмельницкий. — М.: ИКАР, 2017.
4. Diamond Films Handbook [Текст] / под ред. J. Asmussen, D. Reinhard. — CRC Press, 2002.
5. Laser shaping of diamond for IR diffractive optical elements [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Riken Review. — 2002. — Т. 43. — С. 49—55.
6. *Holonyak, N.* Window-Heat Sink Sandwich for Optical Experiments: Diamond (or Sapphire)-Semiconductor-Indium Sandwich [Текст] / N. Holonyak, D. R. Scifres // Review of Scientific Instruments. — 1971. — Т. 42, № 12. — С. 1885—1886. — eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1685031>.
7. *Baliga, B. J.* Power semiconductor device figure of merit for high-frequency applications [Текст] / B. J. Baliga // IEEE Electron Device Letters. — 1989. — Т. 10, № 10. — С. 455—457.
8. *Tomcik, B.* Diamond-like film as a corrosion protective layer on the hard disk [Текст] / B. Tomcik, T. Osipowicz, J. Y. Lee // Thin Solid Films. — 2000. — Т. 360, № 1. — С. 173—180.
9. CVD diamond films for radiation detection [Текст] / F. Foulon [и др.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. — 1994. — Т. 41, № 4. — С. 927—932.
10. *Rothschild, M.* Excimer-laser etching of diamond and hard carbon films by direct writing and optical projection [Текст] / M. Rothschild, C. Arnone, D. J. Ehrlich // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 1986. — Т. 4, № 1. — С. 310.
11. *Bradley, D. J.* Laser-induced Damage in Diamond [Текст] / D. J. Bradley, M. Engwell, H. Komatsu // Nature. — 1965. — Т. 208, № 5015. — С. 1081—1082.
12. Excimer laser processing of diamond films [Текст] / S. M. Pimenov [и др.] // Diamond Films and Technology. — 1993. — Т. 2, № 4. — С. 201.

13. Electroless metallization of diamond films [Текст] / S. M. Pimenov [и др.] // *Diamond and Related Materials*. — 1996. — Т. 5, № 9. — С. 1042—1047.
14. *Jeletzko, F.* Single defect centres in diamond: A review [Текст] / F. Jeletzko, J. Wrachtrup // *physica status solidi (a)*. — 2006. — Т. 203, № 13. — С. 3207—3225.
15. *Aharonovich, I.* Diamond photonics [Текст] / I. Aharonovich, A. D. Greentree, S. Praver // *Nat Photon*. — 2011. — Т. 5, № 7. — С. 397—405.
16. *Chuang, T. J.* Laser-Enhanced Chemical Etching of Solid Surfaces [Текст] / T. J. Chuang // *IBM Journal of Research and Development*. — 1982. — Т. 26, № 2. — С. 145—150.
17. *Fiori, C.* Far-Ultraviolet Laser-Induced Oxidation at the Si(111) Surface by Bond Rearrangement [Текст] / C. Fiori // *Physical review letters*. — 1984. — Т. 52, № 23. — С. 2077—2080.
18. *Pusel, A.* Photochemical Hydrogen Desorption from H-Terminated Silicon(111) by VUV Photons [Текст] / A. Pusel, U. Wetterauer, P. Hess // *Physical review letters*. — 1998. — Т. 81, № 3. — С. 645—648.
19. Color center formation in soda lime glass and NaCl single crystals with femtosecond laser pulses [Текст] / J. T. Dickinson [и др.] // *Appl Phys A*. — 2004. — Т. 79, № 4—6. — С. 859—864.
20. *Celler, G. K.* Modification of silicon properties with lasers, electron beams, and incoherent light [Текст] / G. K. Celler, H. J. Leamy // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. — 2006. — Т. 12, № 3. — С. 193—265.
21. *Khan, E. H.* Formation of Isolated Zn Vacancies in ZnO Single Crystals by Absorption of Ultraviolet Radiation: A Combined Study Using Positron Annihilation, Photoluminescence, and Mass Spectroscopy [Текст] / E. H. Khan, M. H. Weber, M. D. McCluskey // *Physical review letters*. — 2013. — Т. 111, № 1. — С. 017401.
22. Two-photon processes in defect formation by excimer lasers in synthetic silica glass [Текст] / K. Arai [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 1988. — Т. 53, № 20. — С. 1891—1893.
23. Time-resolved study of laser-induced colour centres in SiO<sub>2</sub> [Текст] / S. Guizard [и др.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1996. — Т. 8, № 9. — С. 1281—1290.

24. Laser-induced structure transformations of diamonds [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // SPIE. — 2003. — С. 259—270.
25. Laser annealing of ion-implanted diamond [Текст] / S. M. Pimenov [и др.] // SPIE. — 2003. — Т. 5147. — С. 128—139.
26. Early stages of laser graphitization of diamond [Текст] / V. N. Strekalov [и др.] // Applied Physics A: Mat. Sc. Proc. — 2003. — Т. 76, № 4. — С. 603—607.
27. Фотоиндуцированное лазерное травление алмазной поверхности [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 2007. — Т. 37, № 11. — С. 1043—618.
28. Nitrogen-vacancy defects in diamond produced by femtosecond laser nanoablation technique [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Applied Physics Letters. — 2017. — Т. 111, № 8. — С. 081101.
29. *Гололобов, В. М.* Наноабляция монокристаллических алмазов фемтосекундными лазерными импульсами [Текст] : дис. ... канд. / Гололобов В. М. — Москва : Институт общей физики им. АМ Прохорова РАН, 2019.
30. *Kononenko, V. V.* Latent laser-induced graphitization of diamond [Текст] / V. V. Kononenko, V. M. Gololobov, V. I. Konov // Appl Phys A. — 2016. — Т. 122, № 3. — С. 1—7.
31. Ablation of CVD diamond with nanosecond laser pulses of UV–IR range [Текст] / T. V. Kononenko [и др.] // Diamond and Related Materials. — 1998. — Т. 7, № 11/12. — С. 1623—1627.
32. Laser writing of coherent colour centres in diamond [Текст] / Y.-C. Chen [и др.] // Nat Photon. — 2016. — Т. 11, № 2. — С. 77—80.
33. *Robinson, A. L.* Is Diamond the New Wonder Material? [Текст] / A. L. Robinson // Science. — 1986. — Т. 234, № 4780. — С. 1074—1076.
34. Unlocking diamond’s potential as an electronic material [Текст] / R. S. Balmer [и др.] // Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 2008. — Т. 366, № 1863. — С. 251—265.
35. Diamond-based single-photon emitters [Текст] / I. Aharonovich [и др.] // Reports on Progress in Physics. — 2011. — Т. 74, № 7. — С. 076501.

36. *Wrachtrup, J.* Processing quantum information in diamond [Текст] / J. Wrachtrup, F. Jelezko // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2006. — Т. 18, № 21. — S807—S824.
37. Синтез кристаллов алмаза на неалмазных подложках [Текст] / В. В. Дерягин [и др.]. — 1976.
38. Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond [Текст] / C.-s. Yan [и др.]. — 2002.
39. CO<sub>2</sub> laser-induced plasma CVD synthesis of diamond [Текст] / V. I. Konov [и др.] // *Appl Phys A*. — 1998. — Т. 66, № 5. — С. 575—578.
40. Quantum photoyield of diamond(111)—A stable negative-affinity emitter [Текст] / F. J. Himpsel [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 1979. — Т. 20, вып. 2. — С. 624—627.
41. *Bandis, C.* Simultaneous field emission and photoemission from diamond [Текст] / C. Bandis, B. B. Pate // *Applied Physics Letters*. — 1996. — Т. 69, № 3. — С. 366—368. — eprint: <https://doi.org/10.1063/1.118062>.
42. Formation of a High Tc Electron-Hole Liquid in Diamond [Текст] / R. Shimano [и др.] // *Physical review letters*. — 2002. — Т. 88, № 5. — С. 057404.
43. Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals [Текст] / P. Martin [и др.] // *Physical Review B*. — 1997. — Т. 55, № 9. — С. 5799—5810.
44. Photoionization of monocrystalline CVD diamond irradiated with ultrashort intense laser pulse [Текст] / S. Lagomarsino [и др.] // *Physical Review B*. — 2016. — Т. 93, № 8. — С. 085128.
45. Распространение и поглощение интенсивного фемтосекундного излучения в алмазе [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // *Квантовая электроника*. — 2014. — Т. 44, № 12. — С. 1099.
46. Carrier density dependent photoconductivity in diamond [Текст] / L. S. Pan [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 1990. — Т. 57, № 6. — С. 623—625.
47. Temperature dependent mobility in single-crystal and chemical vapor-deposited diamond [Текст] / L. S. Pan [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 1993. — Т. 73, № 6. — С. 2888—2894.

48. *Ristein, J.* Defect Spectroscopy and Determination of the Electron Diffusion Length in Single Crystal Diamond by Total Photoelectron Yield spectroscopy [Текст] / J. Ristein, W. Stein, L. Ley // Physical review letters. — 1997. — Т. 78, № 9. — С. 1803—1806.
49. Ultrafast electronic processes in CVD diamonds and GaAs: picosecond photoconductivity and high-voltage switching [Текст] / S. V. Garnov [и др.] // Т. 3287. — International Society for Optics, Photonics, 1998. — С. 67—77.
50. Time-resolved microwave technique for ultrafast charge-carrier recombination time measurements in diamonds and GaAs [Текст] / S. V. Garnov [и др.] // Applied Physics Letters. — 1999. — Т. 74, № 12. — С. 1731—1733.
51. Observation of fs laser-induced heat dissipation in diamond bulk [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Laser Physics Letters. — 2013. — Т. 10, № 3. — С. 036003.
52. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites [Текст] / R. P. Vidano [и др.] // Solid State Communications. — 1981. — Т. 39, № 2. — С. 341—344.
53. Interpretation of certain characteristics in Raman spectra of graphite and glassy carbon [Текст] / A. V. Baranov [и др.] // Optics and Spectroscopy. — 1987. — Т. 62. — С. 612—616.
54. *Ferrari, A. C.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [Текст] / A. C. Ferrari, J. Robertson // Physical review. B, Condensed matter. — 2000. — Т. 61, № 20. — С. 14095—14107.
55. *Seal, M.* Graphitization of Diamond [Текст] / M. Seal // Nature. — 1960. — Т. 185, № 4712. — С. 522—523.
56. *Davies, G.* Graphitization of Diamond at Zero Pressure and at a High Pressure [Текст] / G. Davies, T. Evans // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 1972. — Т. 328, № 1574. — С. 413—427.
57. *Evans, T.* The kinetics of the diamond oxygen reaction [Текст] / T. Evans, C. Phaal // Fifth Conference on Carbon. — 1961.
58. *Gippius, A. A.* Luminescent characterization of radiation damage and impurities in ion-implanted natural diamond [Текст] / A. A. Gippius // Diamond and Related Materials. — 1993. — Т. 2, № 5. — С. 640—645.

59. Nitrogen doping of diamond by ion implantation [Текст] / R. Kalish [и др.] // *Diamond and Related Materials*. — 1997. — Т. 6, № 2—4. — С. 516—520.
60. *Prins, J. F.* Radiation defects and their annealing behaviour in ion-implanted diamonds [Текст] / J. F. Prins, T. E. Derry // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2000. — Т. 166/167. — С. 364—373.
61. Comparison of laser and thermal annealing of diamonds implanted with deuterium [Текст] / A. V. Khomich [и др.] // *Vacuum*. — 2005. — Т. 78, № 2—4. — С. 577—582.
62. Damage threshold for ion-beam induced graphitization of diamond [Текст] / C. Uzan-Saguay [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 1995. — Т. 67, № 9. — С. 1194—1196.
63. Surface oxygenation studies on (100)-oriented diamond using an atom beam source and local anodic oxidation [Текст] / L. Loh [и др.] // *Surface Science*. — 2002. — Т. 505. — С. 93—114.
64. Ion-Beam-Assisted Lift-Off Technique for Three-Dimensional Micromachining of Freestanding Single-Crystal Diamond [Текст] / P. Olivero [и др.] // *Advanced Materials*. — 2005. — Т. 17, № 20. — С. 2427—2430.
65. Scalable focused ion beam creation of nearly lifetime-limited single quantum emitters in diamond nanostructures [Текст] / T. Schröder [и др.] // *Nature Communications*. — 2017. — Т. 8. — С. 15376.
66. Patterned Formation of Highly Coherent Nitrogen-Vacancy Centers Using a Focused Electron Irradiation Technique [Текст] / C. A. McLellan [и др.] // *Nano Letters*. — 2016. — Т. 16, № 4. — С. 2450—2454.
67. High-power terahertz radiation emitter with a diamond photoconductive switch array [Текст] / H. Yamamoto [и др.] // *Applied Optics*. — 2001. — Т. 40, № 36. — С. 6733—6736.
68. Black diamond for solar energy conversion [Текст] / P. Calvani [и др.] // *Carbon*. — 2016. — Т. 105. — С. 401—407.
69. Highly efficient picosecond diamond Raman laser at 1240 and 1485 nm [Текст] / A. M. Warriar [и др.] // *Optics express*. — 2014. — Т. 22, № 3. — С. 3325—3333.

70. Shallow donors with high n-type electrical conductivity in homoepitaxial deuterated boron-doped diamond layers [Текст] / Z. Teukam [и др.] // *Nature Materials*. — 2003. — Т. 2, № 7. — С. 482—486.
71. *Wilson, G. W.* Laser-induced Damage in Natural White Diamond [Текст] / G. W. Wilson, P. Whiteman // *Nature*. — 1965. — Т. 208, № 5005. — С. 66—67.
72. Vzaimodejstvie lazernogo izlucenia salmaznymi plenkami [Текст] / V. P. Ageev [и др.] // *Doklady AN SSSR*. — 1988. — Т. 303. — С. 598.
73. Vzaimodejstvie izlucenia impul'snogo SO<sub>2</sub> lazera salmaznymi plenkami [Текст] / L. L. Bujlov [и др.]. — 1990.
74. *Konov, V. I.* Laser in micro and nanoprocessing of diamond materials [Текст] / V. I. Konov // *Laser and Photonics Reviews*. — 2012. — Т. 6, № 6. — С. 739—766.
75. *Liu, P.* Dielectric breakdown threshold, two-photon absorption, and other optical damage mechanisms in diamond [Текст] / P. Liu, R. Yen, N. Bloembergen. — 1978.
76. High voltage optoelectronic switching in diamond [Текст] / P. K. Bharadwaj [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 1998. — Т. 43, № 2. — С. 207—209.
77. A diamond opto-electronic switch [Текст] / P. Т. Но [и др.] // *Optics Communications*. — 1983. — Т. 46, № 3/4. — С. 202—204.
78. *Panchhi, P.* Picosecond optoelectronic switching in insulating diamond [Текст] / P. Panchhi, H. Driel. — 1986.
79. Electrical, crystallographic, and optical properties of ArF laser modified diamond surfaces [Текст] / M. W. Geis [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 1989. — Т. 55, № 22. — С. 2295—2297.
80. Laser polishing of diamond plates [Текст] / S. M. Pimenov [и др.] // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. — 1999. — Т. 69, № 1. — С. 81—88.
81. *Tosin, P.* Laser-induced surface structures on diamond films [Текст] / P. Tosin, A. Blatter, W. Lüthy // *Journal of Applied Physics*. — 1998. — Т. 78, № 6. — С. 3797—3800.
82. *Sun, B.* High conductivity micro-wires in diamond following arbitrary paths [Текст] / B. Sun, P. S. Salter, M. J. Booth // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Т. 105, № 23. — С. 231105.

83. *Courvoisier, A.* Inscription of 3D waveguides in diamond using an ultrafast laser [Текст] / A. Courvoisier, M. J. Booth, P. S. Salter // *Applied Physics Letters*. — 2016. — Т. 109, № 3. — С. 031109.
84. Graphitization wave in diamond bulk induced by ultrashort laser pulses [Текст] / T. V. Kononenko [и др.] // *Appl Phys A*. — 2015. — Т. 119, № 2. — С. 1—10.
85. Direct observation of graphenic nanostructures inside femtosecond-laser modified diamond [Текст] / К. К. Ashikkalieva [и др.] // *Carbon*. — 2016. — Т. 102. — С. 383—389.
86. Resonant Effects in SERS Spectra of Linear Carbon Chains [Текст] / N. R. Arutyunyan [и др.] // *Physica Status Solidi (b)*. — 2017. — Т. 73. — С. 1700254.
87. Long linear carbon chain—laser-induced structures and possible applications [Текст] / S. Kutrovskaya [и др.] // *Laser Physics*. — 2019. — Т. 29, № 8. — С. 085901.
88. All-carbon detector with buried graphite pillars in CVD diamond [Текст] / T. Kononenko [и др.] // *Appl Phys A*. — 2013. — Т. 114, № 2. — С. 297—300.
89. Diamond photonics platform enabled by femtosecond laser writing [Текст] / B. n. Sotillo [и др.] // *Scientific Reports*. — 2016. — Т. 6, № 1. — С. 052330.
90. Carbon nanopowders from the continuous-wave CO<sub>2</sub> laser-induced pyrolysis of ethylene [Текст] / I. Morjan [и др.] // *Carbon*. — 2003. — Т. 41, № 15. — С. 2913—2921.
91. *Vander Wal, R. L.* Synthesis, Laser Processing, and Flame Purification of Nanostructured Carbon [Текст] / R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek, T. M. Ticich // *Nano Letters*. — 2003. — Т. 3, № 2. — С. 223—229.
92. Formation Monocrystalline Carbon Micro-and Nanostructures Under Femtosecond Laser Irradiation of graphite in Liquid Nitrogen [Текст] / K. S. Khorkov [и др.] // *Physics Procedia*. — 2016. — Т. 83. — С. 182—187.
93. Formation of sp<sup>3</sup> Bonded Carbon Nanostructures by Femtosecond Laser Excitation of Graphite [Текст] / J. Kanasaki [и др.] // *Physical review letters*. — 2009. — Т. 102, № 8. — С. 087402.
94. Q-carbon harder than diamond [Текст] / J. Narayan [и др.] // *MRS Communications*. — 2018. — С. 1—9.

95. Characterization of laser-irradiated surfaces of a polycrystalline diamond film with an atomic force microscope [Текст] / U. Bögli [и др.] // *Diamond and Related Materials*. — 1993. — Т. 2, № 5—7. — С. 924—927.
96. Tribological properties of polished diamond films [Текст] / В. Bhushan [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 1998. — Т. 74, № 6. — С. 4174—4180.
97. *Eden, R. C.* Application of diamond substrates for advanced high density packaging [Текст] / R. C. Eden // *Diamond and Related Materials*. — 1993. — Т. 2, № 5—7. — С. 1051—1058.
98. *Shafeev, G. A.* Laser-assisted activation of dielectrics for electroless metal plating [Текст] / G. A. Shafeev // *Appl Phys A*. — 1998. — Т. 67, № 3. — С. 303—311.
99. Patterned Electrical Conductance and Electrode Formation in Ion-Implanted Diamond Films [Текст] / В. Miller [и др.] // *Journal of The Electrochemical Society*. — 1994. — Т. 141, № 4. — С. L41—L43.
100. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond [Текст] / G. Balasubramanian [и др.] // *Nature Materials*. — 2009. — Т. 8, № 5. — С. 383—387.
101. Generation and detection of fluorescent color centers in diamond with submicron resolution [Текст] / J. Martin [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 1999. — Т. 75, № 20. — С. 3096—3098.
102. Producing optimized ensembles of nitrogen-vacancy color centers for quantum information applications [Текст] / I. Aharonovich [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Т. 106, № 12. — С. 124904.
103. Diamond nonlinear photonics [Текст] / В. J. M. Hausmann [и др.] // *Nature Photonics*. — 2014. — Т. 8, № 5. — С. 369—374.
104. Optical microscopy using a single-molecule light source [Текст] / J. Michaelis [и др.] // *Nature*. — 2000. — Т. 405, № 6784. — С. 325—328.
105. Mosaic diamond detectors for fast neutrons and large ionizing radiation fields [Текст] / М. Girolami [и др.] // *physica status solidi (a)*. — 2015. — Т. 212, № 11. — С. 2424—2430.
106. Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond [Текст] / L. Rondin [и др.] // *Reports on Progress in Physics*. — 2014. — Т. 77, № 5. — С. 056503.

107. Chip-Scale Nanofabrication of Single Spins and Spin Arrays in Diamond [Текст] / D. M. Toyli [и др.] // Nano Letters. — 2010. — Т. 10, № 8. — С. 3168—3172.
108. Enhancement of the zero phonon line emission from a single nitrogen vacancy center in a nanodiamond via coupling to a photonic crystal cavity [Текст] / J. Wolters [и др.] // Applied Physics Letters. — 2010. — Т. 97, № 14. — С. 141108.
109. Processing of photonic crystal nanocavity for quantum information in diamond [Текст] / I. Bayn [и др.] // Diamond and Related Materials. — 2011. — Т. 20, № 7. — С. 937—943.
110. Nanofabricated solid immersion lenses registered to single emitters in diamond [Текст] / L. Marseglia [и др.] // Applied Physics Letters. — 2011. — Т. 98, № 13. — С. 133107.
111. Diamond-based structures to collect and guide light [Текст] / S. Castelletto [и др.] // New Journal of Physics. — 2011. — Т. 13, № 2. — С. 025020.
112. Coupling of nitrogen-vacancy centers in diamond to a GaP waveguide [Текст] / К.-М. С. Fu [и др.] // Applied Physics Letters. — 2008. — Т. 93, № 23. — С. 234107.
113. Wiring up pre-characterized single-photon emitters by laser lithography [Текст] / Q. Shi [и др.] // Scientific Reports. — 2016. — Т. 6, № 1. — srep31135.
114. Fabrication of nitrogen vacancy color centers by femtosecond pulse laser illumination [Текст] / Y. Liu [и др.] // Optics express. — 2013. — Т. 21, № 10. — С. 12843—12848.
115. Picosecond-laser bulk modification induced enhancement of nitrogen-vacancy luminescence in diamond [Текст] / S. M. Pimenov [и др.] // JOSA B. — 2016. — Т. 33, № 3. — B49—B55.
116. *Leech, P. W.* Reactive ion etching of diamond in CF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and Ar-based mixtures [Текст] / P. W. Leech, G. K. Reeves, A. Holland // Journal of Materials Science. — 2001. — Т. 36, № 14. — С. 3453—3459.
117. *Martin, A. A.* Subtractive 3D Printing of Optically Active Diamond Structures [Текст] / A. A. Martin, M. Toth, I. Aharonovich. — 2014.

118. Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping [Текст] / К. Ohno [и др.] // Applied Physics Letters. — 2012. — Т. 101, № 8. — С. 082413.
119. Electron spin resonance shift and linewidth broadening of nitrogen-vacancy centers in diamond as a function of electron irradiation dose [Текст] / E. Kim [и др.] // Applied Physics Letters. — 2012. — Т. 101, № 8. — С. 082410.
120. *Pierson, H. O.* Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications [Текст] / H. O. Pierson. — Elsevier Science, 2012. — (Materials Science and Process Technology Series. Electronic).
121. *Windholz, R.* Nanosecond pulsed excimer laser machining of chemical vapour deposited diamond and highly oriented pyrolytic graphite: Part I An experimental investigation [Текст] / R. Windholz, P. A. Molian // Journal of Materials Science. — 1997. — Т. 32, № 16. — С. 4295—4301.
122. Structure and electronic properties of laser-ablated diamond film surface [Текст] / S. M. Pimenov [и др.] // Т. 3484. — International Society for Optics, Photonics, 1998. — С. 133—141.
123. *Rehman, Z. U.* Structural transformation of monocrystalline diamond driven by ultrashort laser pulses [Текст] / Z. U. Rehman, K. A. Janulewicz // Diamond and Related Materials. — 2016. — Т. 70. — С. 194—200.
124. Effect of laser radiation parameters on the conductivity of structures produced on the polycrystalline diamond surface [Текст] / M. S. Komlenok [и др.] // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. — 2017. — Т. 44, № 8. — С. 246—248.
125. Three-dimensional laser writing in diamond bulk [Текст] / T. V. Kononenko [и др.] // Diamond and Related Materials. — 2011. — Т. 20, № 2. — С. 264—268.
126. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser [Текст] / K. M. Davis [и др.] // Optics Letters. — 1996. — Т. 21, № 21. — С. 1729—1731.
127. Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition [Текст] / A. Tallaire [и др.] // Diamond and Related Materials. — 2006. — Т. 15, № 10. — С. 1700—1707. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963506000823>.
128. Large-area diamond deposition by microwave plasma [Текст] / V. G. Ralchenko [и др.] // Diamond and Related Materials. — 1997. — Т. 6, № 2—4. — С. 417—421.

129. Nitrogen and hydrogen in thick diamond films grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition at variable H<sub>2</sub> flow rates [Текст] / S. V. Nistor [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2000. — Т. 87, № 12. — С. 8741—8746.
130. Laser-induced spallation in diamond-like carbon films [Текст] / T. V. Kononenko [и др.] // Applied Physics A: Materials Science and Processing. — 2004. — Т. 79, № 3. — С. 543—549.
131. Photoinduced graphitization of diamond [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Laser Physics Letters. — 2015. — Т. 12, № 1. — С. 016101.
132. Laser ablation of dental materials using a microsecond Nd:YAG laser [Текст] / M. Siniaeva [и др.] // Laser Physics. — 2009. — Т. 19, № 5. — С. 1056—1060.
133. Correlation between surface etching and NV centre generation in laser-irradiated diamond [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Appl Phys A. — 2018. — Т. 124, № 3. — С. 226.
134. Laser shaping of diamond for IR diffractive optical elements [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // SPIE / под ред. I. Miyamoto [и др.]. — SPIE, 2002. — С. 128—134.
135. Laser-induced surface cleaning from diamond particles [Текст] / V. I. Konov [и др.] // Second International Symposium on Laser Precision Micromachining. — 2002. — Т. 4426. — С. 347—350.
136. High resolution interferometric diagnostics of plasmas produced by ultrashort laser pulses [Текст] / S. Garnov [и др.] // Laser physics. — 2003. — Т. 13, № 3. — С. 386—396.
137. Measurement of density modification of laser-fusion plasmas [Текст] / H. Azechi [и др.] // Physical Review Letters. — 1977. — Т. 39, № 18. — С. 1144.
138. Electron density measurements of high density plasmas using soft X-ray laser interferometry [Текст] / L. Da Silva [и др.] // Physical Review Letters. — 1995. — Т. 74, № 20. — С. 3991.
139. Time-resolved study of nonlocal electron heat transport in high temperature plasmas [Текст] / T. Ditmire [и др.] // Physical review letters. — 1998. — Т. 80, № 4. — С. 720.

140. Shadowgraphic and interferometric investigations on Nd: YAG laser-induced vapor/plasma plumes for different processing wavelengths [Текст] / D. Breitling [и др.] // Applied Physics A. — 1999. — Т. 69, № 1. — S505—S508.
141. Self-focusing, channel formation, and high-energy ion generation in interaction of an intense short laser pulse with a He jet [Текст] / G. Sarkisov [и др.] // Physical Review E. — 1999. — Т. 59, № 6. — С. 7042.
142. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics [Текст] / S. S. Mao [и др.] // Appl Phys A. — 2004. — Т. 79, № 7.
143. Rao, Y.-J. Recent progress in fibre optic low-coherence interferometry [Текст] / Y.-J. Rao, D. A. Jackson // Measurement Science and Technology. — 1996. — Т. 7, № 7. — С. 981—999.
144. Differential low-coherence interferometry for *in situ* diagnostics of transparent structures [Текст] / V. V. Ivanov [и др.] // Technical Physics Letters. — 2004. — Т. 30, № 5. — С. 389—391.
145. Контроль лазерной обработки поликристаллических алмазных пластин методом низкокогерентной оптической интерферометрии [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 2005. — Т. 35, № 7. — С. 622.
146. Novel technique for monitoring of MOVPE processes [Текст] / P. V. Volkov [и др.] // Journal of Crystal Growth. — 2008. — Т. 310, № 23. — С. 4724—4726.
147. Glezer, E. N. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials [Текст] / E. N. Glezer, E. Mazur // Applied Physics Letters. — 1997. — Т. 71, № 7. — С. 882.
148. Laser-induced microexplosion confined in a bulk of silica: Formation of nanovoids [Текст] / S. Juodkazis [и др.] // Applied Physics Letters. — 2006. — Т. 88, № 20. — С. 201909—201909—3.
149. Saeta, P. Primary relaxation processes at the band edge of SiO<sub>2</sub> [Текст] / P. Saeta, B. Greene // Physical review letters. — 1993. — Т. 70, № 23. — С. 3588—3591.
150. Space-Time Observation of an Electron Gas in SiO<sub>2</sub> [Текст] / P. Audebert [и др.] // Physical review letters. — 1994. — Т. 73, № 14. — С. 1990—1993.
151. Prelas, M. A. Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films [Текст] / M. A. Prelas. — CRC Press, 2018.

152. *Itoh, C.* Lattice relaxation induced by electronic excitation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Текст] / C. Itoh, K. Tanimura, N. Itoh // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1986. — Т. 19, № 35. — С. 6887—6892.
153. 193-nm excimer-laser-induced densification of fused silica. [Текст] / D. C. Allan [и др.] // Opt. Lett. — 1996. — Т. 21, № 24. — С. 1960—1962.
154. *Schenker, R. E.* Ultraviolet-induced densification in fused silica [Текст] / R. E. Schenker, W. G. Oldham // Journal of Applied Physics. — 1997. — Т. 82, № 3. — С. 1065.
155. *Primak, W.* Mechanism for the radiation compaction of vitreous silica [Текст] / W. Primak // Journal of Applied Physics. — 1972. — Т. 43, № 6. — С. 2745.
156. Microstructuring of diamond bulk by IR femtosecond laser pulses [Текст] / T. V. Kononenko [и др.] // Appl Phys A. — 2008. — Т. 90, № 4. — С. 645—651.
157. *Preuss, S.* Subpicosecond ultraviolet laser ablation of diamond: Nonlinear properties at 248 nm and time-resolved characterization of ablation dynamics [Текст] / S. Preuss, M. Stuke // Applied Physics Letters. — 1995. — Т. 67, № 3. — С. 338.
158. *Sheik-Bahae, M.* Optical nonlinearities in diamond [Текст] / M. Sheik-Bahae, R. J. DeSalvo // Laser-Induced Damage in Optical Materials / под ред. H. E. Bennett [и др.]. — SPIE, 1995. — С. 605—609.
159. Two- and three-photon absorption in chemical vapor deposition diamond [Текст] / M. Kozák [и др.] // J. Opt. Soc. Am. B. — 2012. — Т. 29, № 5. — С. 1141—1145.
160. *Phillip, H. R.* Kramers-Kronig analysis of reflectance data for diamond [Текст] / H. R. Phillip, E. A. Taft // Physical Review. — 1964.
161. *Djurišić, A. B.* Optical properties of graphite [Текст] / A. B. Djurišić, E. H. Li // Journal of Applied Physics. — 1999. — Т. 85, № 10. — С. 7404—7410.
162. *Shirk, M. D.* Ultrashort pulsed laser ablation of diamond [Текст] / M. D. Shirk, P. A. Molian, A. P. Malshe // Journal of Laser Applications. — 1998. — Т. 10, № 2. — С. 64—70.
163. *Bulgakov, A. V.* Thermal model of pulsed laser ablation under the conditions of formation and heating of a radiation-absorbing plasma [Текст] / A. V. Bulgakov, N. M. Bulgakova // Quantum Electronics. — 1999. — Т. 29, № 5. — С. 433—437.

164. *Mazhukin, V. I.* Plasma-mediated surface evaporation of an aluminium target in vacuum under UV laser irradiation [Текст] / V. I. Mazhukin, V. V. Nosov // Quantum Electronics. — 2005. — Т. 35, № 5. — С. 454—466.
165. *Mazhukin, V. I.* Analysis of laser-induced evaporation of Al target under conditions of vapour plasma formation [Текст] / V. I. Mazhukin, V. V. Nossov, I. Smurov // Thin Solid Films. — 2004. — Т. 453/454. — С. 353—361.
166. *Gamaly, E. G.* Laser ablation of carbon at the threshold of plasma formation [Текст] / E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies // Appl Phys A. — 1999. — Т. 69, № 1. — S121—S127.
167. Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics [Текст] / E. G. Gamaly [и др.] // Physics of Plasmas. — 2002. — Т. 9, № 3. — С. 949—957.
168. Optical properties of laser-modified diamond surface [Текст] / A. V. Khomich [и др.] // Т. 3484. — International Society for Optics, Photonics, 1998. — С. 166—174.
169. Raman investigation of amorphous carbon in diamond film treated by laser [Текст] / Q. Wu [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2002. — Т. 93, № 1. — С. 94—100.
170. *Kittel, C.* Introduction to solid state physics [Текст]. Т. 8 / C. Kittel, P. McEuen. — Wiley New York, 1996.
171. *Evans, T.* Changes produced by high temperature treatment of diamond [Текст] / T. Evans // The properties of diamond. — 1979. — С. 403—425.
172. *Bulgakova, N. M.* Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion [Текст] / N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov // Appl Phys A. — 2001. — Т. 73, № 2. — С. 199—208.
173. Алмазная дифракционная оптика для CO<sub>2</sub>-лазеров [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 1999. — Т. 26, № 1. — С. 9—10.
174. CVD Diamond Transmissive Diffractive Optics for CO<sub>2</sub> Lasers [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // New Diamond and Front. Carb. Techn. — 2000. — Т. 10, № 2. — С. 97.

175. Diamond DOEs for focusing IR laser beams into pregiven focal domains [Текст] / V. S. Pavelyev [и др.] // Т. 5182. — International Society for Optics, Photonics, 2004. — С. 222—232.
176. Diamond diffractive optical elements for infrared laser beam control [Текст] / V. S. Pavelyev [и др.] // Т. 5456. — International Society for Optics, Photonics, 2004. — С. 209—219.
177. Laser-induced phase transitions in ion-implanted diamond [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Diamond and Related Materials. — 2003. — Т. 12, № 3—7. — С. 277—282.
178. *Lehmann, A.* Two-photon polarization-selective etching of emergent nanostructures on diamond surfaces [Текст] / A. Lehmann, C. Bradac, R. P. Mildren // Nature Communications. — 2014. — Т. 5.
179. Origin of Surface Conductivity in Diamond [Текст] / F. Maier [и др.] // Physical review letters. — 2000. — Т. 85, № 16. — С. 3472—3475.
180. F<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and O<sub>2</sub> etching rates of diamond and the effects of F<sub>2</sub>, HF and H<sub>2</sub>O on the molecular O<sub>2</sub> etching of (110) diamond [Текст] / C. J. Chu [и др.] // Diamond and Related Materials. — 1995. — Т. 4, № 12. — С. 1317—1324.
181. Oxidative etching of cleaved synthetic diamond 111 surfaces [Текст] / F. K. de Theije [и др.] // Surface Science. — 2001. — Т. 492, № 1. — С. 91—105.
182. *Johnson, C. E.* Thermogravimetric analysis of the oxidation of CVD diamond films [Текст] / C. E. Johnson, M. A. S. Hasting, W. A. Weimer // Journal of materials research. — 2011. — Т. 5, № 11. — С. 2320—2325.
183. *Matsumoto, S.* Thermal desorption spectra of hydrogenated and water treated diamond powders [Текст] / S. Matsumoto, N. Setaka // Carbon. — 1979. — Т. 17, № 6. — С. 485—489.
184. *Struck, L. M.* Interaction of hydrogen and water with diamond (100): Infrared spectroscopy [Текст] / L. M. Struck, M. P. D'Evelyn // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 1993. — Т. 11, № 4. — С. 1992—1997.
185. Atomic structure of diamond 111 surfaces etched in oxygen water vapor [Текст] / F. K. de Theije [и др.] // Physical Review B. — 2001. — Т. 64, № 8. — С. 085403.

186. *Landstrass, M. I.* Resistivity of chemical vapor deposited diamond films [Текст] / M. I. Landstrass, K. V. Ravi // *Applied Physics Letters*. — 1989. — Т. 55, № 10. — С. 975—977.
187. Surface band bending and surface conductivity of hydrogenated diamond [Текст] / D. Takeuchi [и др.] // *Physical Review B*. — 2003. — Т. 68, № 4. — С. 041304.
188. *Riedel, M.* Recovery of surface conductivity of H-terminated diamond after thermal annealing in vacuum [Текст] / M. Riedel, J. Ristein, L. Ley // *Physical Review B*. — 2004. — Т. 69, № 12. — С. 125338.
189. *Ristein, J.* Diamond surfaces: familiar and amazing [Текст] / J. Ristein // *Appl Phys A*. — 2005. — Т. 82, № 3. — С. 377—384.
190. *Petrini, D.* Electron transfer from a diamond (100) surface to an atmospheric water adlayer: A quantum mechanical study [Текст] / D. Petrini, K. Larsson // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2007. — Т. 111, № 37. — С. 13804—13812.
191. *Yan, C. X.* Effects of atmospheric species and vacancy defect on electron transfer between diamond (0 0 1) surface and adlayer [Текст] / C. X. Yan, Q. W. Jiang // *The European Physical Journal - Applied Physics*. — 2012. — Т. 59, № 1. — С. 11303.
192. Electrosurface properties and aggregation kinetics of natural diamond sol in LiCl solutions [Текст] / V. I. Kuchuk [и др.] // *Colloid Journal*. — 2011. — Т. 73, № 3. — С. 352—362.
193. Characteristics of 2-photon ultraviolet laser etching of diamond [Текст] / R. P. Mildren [и др.] // *Opt Mater Express*. — 2011. — Т. 1, № 4. — С. 576—585.
194. Nonlinear photooxidation of diamond surface exposed to femtosecond laser pulses [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // *Laser Physics Letters*. — 2015. — Т. 12, № 9. — С. 096101.
195. Preferential oxidation of diamond 111 [Текст] / C. Q. Sun [и др.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2000. — Т. 33, № 17. — С. 2196—2199.
196. *Larsson, K.* Role of water and oxygen in wet and dry oxidation of diamond [Текст] / K. Larsson, H. Björkman, K. Hjort // *Journal of Applied Physics*. — 2001. — Т. 90, № 2. — С. 1026.

197. *Zaitsev, A. M.* Optical Properties of Diamond [Текст] / A. M. Zaitsev. — Springer Berlin Heidelberg, 2001.
198. *Manenkov, A. A.* On The Nature Of The Accumulation Effect In Laser-Induced Damage To Optical Materials [Текст] / A. A. Manenkov // Optical Engineering. — 1983. — Т. 22, № 4. — С. 224400—224400—.
199. *Manenkov, A. A.* Laser-induced damage in solids [Текст] / A. A. Manenkov, A. M. Prokhorov // Soviet Physics Uspekhi. — 1986. — Т. 148, № 1. — С. 179—211.
200. *Philipp, H.* Optical Properties of Diamond in the Vacuum Ultraviolet [Текст] / H. Philipp, E. Taft // Physical Review. — 1962. — Т. 127, № 1. — С. 159—161.
201. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids [Текст] / B. N. Chichkov [и др.] // Appl Phys A. — 1996. — Т. 63, № 2. — С. 109—115.
202. *Nath, N. S. N.* The dynamical theory of the diamond lattice [Текст] / N. S. N. Nath // Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A. — 1935. — Т. 2, № 2. — С. 143—152.
203. *Grenville-Wells, H. J.* The graphitization of diamond and the nature of cliftonite. (With Plate XXVI) [Текст] / H. J. Grenville-Wells // Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society. — 1952. — Т. 29, № 216. — С. 803—816.
204. A microscopic model for surface-induced diamond-to-graphite transitions [Текст] / A. De Vita [и др.] // Nature. — 1996. — Т. 379, № 6565. — С. 523—526.
205. Laser-Induced Graphitization on a Diamond (111) Surface [Текст] / C. Z. Wang [и др.] // Physical review letters. — 2000. — Т. 85, № 19. — С. 4092—4095.
206. Laser surface graphitization to control friction of diamond-like carbon coatings [Текст] / M. S. Komlenok [и др.] // Applied Physics A. — 2015. — Т. 121, № 3. — С. 519—1038.
207. Conical emission in focused beams: analysis of contributing factors and elimination of scattering [Текст] / S. Klimentov [и др.] // Applied Physics B. — 2011. — Т. 105, № 3. — С. 495—501.
208. Effect of the pulse duration on graphitisation of diamond during laser ablation [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Quantum Electronics. — 2005. — Т. 35, № 3. — С. 252—256.

209. *Tuinstra, F.* Raman Spectrum of Graphite [Текст] / F. Tuinstra, J. L. Koenig // The Journal of Chemical Physics. — 1970. — Т. 53, № 3. — С. 1126—1130.
210. The influence of the ionization regime on femtosecond laser beam machining mono-crystalline diamond [Текст] / М. Wu [и др.] // Optics & Laser Technology. — 2018. — Т. 106. — С. 34—39.
211. *Zhang, J. M.* Optical transmission of graphite and potassium graphite intercalation compounds [Текст] / J. M. Zhang, Eklund, P. C. // Journal of materials research. — 1987. — Т. 2, № 6. — С. 858—863.
212. *Shinoda, M.* Femtosecond laser-induced formation of nanometer-width grooves on synthetic single-crystal diamond surfaces [Текст] / M. Shinoda, R. R. Gattass, E. Mazur // Journal of Applied Physics. — 2009. — Т. 105, № 5. — С. 053102.
213. *Strekalov, V. N.* Graphitization of diamond stimulated by electron-hole recombination [Текст] / V. N. Strekalov // Appl Phys A. — 2003. — Т. 80, № 5. — С. 1061—1066.
214. *Jeschke, H. O.* Theory for laser-induced ultrafast phase transitions in carbon [Текст] / H. O. Jeschke, M. E. Garcia, K. H. Bennemann // Appl Phys A. — 1999. — Т. 69, № 1. — S49—S53.
215. Kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at “low” temperatures [Текст] / Y. V. Butenko [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2000. — Т. 88, № 7. — С. 4380—4388.
216. Femtosecond carrier dynamics in graphite [Текст] / K. Seibert [и др.] // Physical Review B. — 1990. — Т. 42, № 5. — С. 2842—2851.
217. *Tokmakoff, A.* Thermal diffusivity measurements of natural and isotopically enriched diamond by picosecond infrared transient grating experiments [Текст] / A. Tokmakoff, W. F. Banholzer, M. D. Fayer // Appl Phys A. — 1993. — Т. 56, № 1. — С. 87—90.
218. *Johnson, L. G.* Optical Properties of Graphite [Текст] / L. G. Johnson, G. Dresselhaus // Phys. Rev. B. — 1973. — Т. 7, № 6. — С. 2275—2285.
219. *Johnston, T. W.* Correct values for high-frequency power absorption by inverse bremsstrahlung in plasmas [Текст] / T. W. Johnston // Physics of Fluids. — 1973. — Т. 16, № 5. — С. 722.

220. Investigation of Raman and photoluminescence studies of reduced graphene oxide sheets [Текст] / K. Krishnamoorthy [и др.] // Appl Phys A. — 2011. — Т. 106, № 3. — С. 501—506.
221. Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide [Текст] / Z. Luo [и др.] // Applied Physics Letters. — 2009. — Т. 94, № 11. — С. 111909.
222. Single Nitrogen Vacancy Centers in Chemical Vapor Deposited Diamond Nanocrystals [Текст] / J. R. Rabeau [и др.] // Nano Letters. — 2007. — Т. 7, № 11. — С. 3433—3437.
223. Laser Induced Nanoablation of Diamond Materials [Текст] / M. S. Komlenok [и др.] // Physics Procedia. — 2011. — Т. 12, Part B. — С. 37—45.
224. *Sun, Q.* Relative Oxidation Behavior of Chemical Vapor Deposited and Type II a Natural Diamonds [Текст] / Q. Sun, M. Alam // Journal of The Electrochemical Society. — 1992. — Т. 139, № 3. — С. 933—936.
225. *Bourgoin, J. C.* Threshold energy for atomic displacement in diamond [Текст] / J. C. Bourgoin, B. Massarani // Physical Review B. — 1976. — Т. 14, № 8. — С. 3690—3694.
226. ODMR of recombination centres in crystalline quartz [Текст] / W. Hayes [и др.] // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1984. — Т. 17, № 16. — С. 2943—2951.
227. *Ismail-Beigi, S.* Self-Trapped Excitons in Silicon Dioxide: Mechanism and Properties [Текст] / S. Ismail-Beigi, S. G. Louie // Physical review letters. — 2005. — Т. 95, № 15. — С. 156401.
228. *Itoh, N.* Excitons in crystalline and amorphous SiO<sub>2</sub>: formation, relaxation and conversion to Frenkel pairs [Текст] / N. Itoh, T. Shimizu-Iwayama, T. Fujita // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1994. — Т. 179. — С. 194—201.
229. Off-center self-trapped excitons and creation of lattice defects in alkali halide crystals [Текст] / R. T. Williams [и др.] // Physical Review B. — 1986. — Т. 33, № 10. — С. 7232—7240.
230. *Itoh, N.* Bond scission induced by electronic excitation in solids: A tool for nanomanipulation [Текст] / N. Itoh // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 1997. — Т. 122, № 3. — С. 405—409.



## Список рисунков

- 1.1 (а) образец высококачественной поликристаллической алмазной пластины диаметром 16 мм и толщиной 0.8 мм; (б) спектр пропускания поликристаллического алмаза по сравнению с природным монокристаллом Па типа. . . . . 19
- 1.2 Спектр поглощения CVD монокристаллического алмаза. . . . . 20
- 1.3 Схема установки для формирования микрорельефа на поверхности алмазной пластины. . . . . 22
- 1.4 Экспериментальная установка для исследования лазерно-индуцированных процессов в прозрачных материалах с помощью интерференционной микроскопии. . . . . 26
- 1.5 Интерференционный снимок распространения фс импульса (слева-направо) в алмазе (266 нм, 120 фс, 90 нДж). Виден край образца (слева), собственно волновой пакет (черный) и созданный плазменный канал (белый). Размер снимка по горизонтали 300 мкм. . . . . 28
- 1.6 Установка для контроля рельефа поверхности в процессе лазерной обработки алмазных пластин. . . . . 31
- 1.7 Интерференционный сигнал в низкокогерентном интерферометре. . . . . 31
- 1.8 Установка для контроля состояния поверхности при воздействии на нее импульсным лазерным излучением. . . . . 33
- 2.1 Интерференционные снимки, полученные при распространении фемтосекундного импульса в кристалле алмаза. Импульс (266 нм, 0.36 мкДж) распространяется слева направо. Задержка указана на фотографиях. Синей прерывистой линией обозначена поверхность образца. Контрастность увеличена для улучшения визуализации. . . . . 37
- 2.2 Временная динамика поляризуемости в центре облученной области. . . . . 38
- 2.3 Интерференционные снимки, полученные при распространении фемтосекундного ИК импульса в кристалле алмаза. Импульс (800 нм, 0.5 мкДж) распространяется справа налево. Задержка указана на фотографиях. Горизонтальный размер изображений - 280 мкм. Контрастность увеличена для улучшения визуализации. . . . . 39

2.4	Экспериментальные данные (точки) и соответствующие результаты расчетов (пунктирные линии) динамики радиуса нагретой зоны (квадраты) и температуры материала на оптической оси возбуждающего пучка (круги). . . . .	41
2.5	Концентрация $e-h$ пар в монокристалле алмаза (вверху) и плотность лазерной энергии внутри образца (внизу) в зависимости от плотности лазерной энергии на поверхности (800 нм). . . . .	46
2.6	Концентрация $e-h$ пар в монокристалле алмаза (вверху) и плотность лазерной энергии внутри образца (внизу) в зависимости от плотности лазерной энергии на поверхности (400 нм). . . . .	47
2.7	Концентрация $e-h$ пар в монокристалле алмаза (вверху) и плотность лазерной энергии внутри образца (внизу) в зависимости от плотности лазерной энергии на поверхности (266 нм). . . . .	48
2.8	Сопоставление абсолютных величин наведенного $\Delta n$ из-за эффекта Керра и генерации свободных носителей в монокристалле алмаза (400 нм). . . . .	50
2.9	Концентрация $e-h$ пар в монокристалле алмаза в зависимости от локальной плотности лазерной энергии. . . . .	51
2.10	Нелинейное пропускание алмазного образца при его облучении эксимерным KrF лазером ( $\lambda = 248$ нм, $\tau = 20$ нс). . . . .	53
3.1	Классическая модель абляции поверхности алмаза. . . . .	57
3.2	Процессы, инициируемые импульсным лазерным излучением на поверхности алмаза и в его массиве. . . . .	60
3.3	Характеристики абляции алмаза излучением KrF эксимерного лазера: (а) зависимость глубины травления от числа импульсов при различных энергиях облучения, и (б) зависимость скорости травления от плотности энергии. . . . .	63
3.4	Скорости абляции алмаза в зависимости от плотности энергии для различных лазерных систем. . . . .	64
3.5	Эффективность абляции алмаза в зависимости от плотности энергии для различных лазерных систем. . . . .	65
3.6	Характерный кратер, полученный в результате облучения алмазной поверхности микросекундными импульсами Nd-YAG лазера. . . . .	68

- 3.7 Характерный кратер, полученный в результате облучения алмазной поверхности фемтосекундными импульсами Ti:sapp лазера. . . . . 69
- 3.8 Лазерно-индуцированная модификация различных участков поверхности поликристаллической алмазной пленки: а) изображение поверхности, полученное с помощью оптического микроскопа; б) и в) дву- и одномерные профили толщины графитизованного слоя в пятне облучения. . . . . 71
- 3.9 Зависимость толщины графитизованного слоя от количества импульсов облучения для фемто-, нано- и микросекундных лазерных систем. . . . . 72
- 3.10 Толщина окисленного в воздухе лазерно-индуцированного слоя на алмазной поверхности в зависимости от плотности энергии облучения: (а) эксимерный KrF лазер, (б) Nd-YAP лазер. . . . . 73
- 3.11 Экспериментальные данные и теоретические оценки толщины графитизованного слоя в зависимости от длительности лазерного импульса. Плотность энергии облучения  $15 \div 150$  Дж/см<sup>2</sup>. . . . . 75
- 3.12 Толщина графитизованного слоя в зависимости от длины волны излучения (круги – усреднение экспериментальных значений, треугольники – теоретические оценки). Плотность энергии облучения  $15 \div 150$  Дж/см<sup>2</sup>. . . . . 76
- 3.13 Приведение фазовой функции классической линзы к интервалу  $[0, 2\pi)$  и ее ступенчатая аппроксимация. . . . . 79
- 3.14 Участки микрорельефа изготовленной алмазной цилиндрической линзы. . . . . 80
- 3.15 Результат взаимодействия пучка CO<sub>2</sub> лазера с мишенью. Слева — результат взаимодействия несфокусированного исходного гауссова пучка, ограниченного квадратной апертурой, справа — в фокусе цилиндрической линзы. . . . . 81
- 3.16 Экспериментальные характеристики изготовленного ДОЭ и соответствующие результаты компьютерного моделирования: (а) распределение интенсивности  $I(x)$  излучения CO<sub>2</sub>-лазера в фокальной плоскости линзы (ось X – перпендикулярна оси симметрии цилиндрической линзы), (б) зависимость ширины пучка  $\sigma_x$  от расстояния Z до плоскости элемента. Фокусное расстояние  $f = 25$  мм. . . . . 82

- 3.17 Алмазная линза Френеля: (а) - рассчитанный микрорельеф, (б, в) - участки сформированного микрорельефа – по результатам SEM - микроскопии. . . . . 84
- 3.18 Алмазная сферическая линза Френеля: (а) до и (б) после удаления графитизированного слоя путем окисления в атмосфере кислорода при температуре 600С. . . . . 85
- 3.19 Нормированное распределение интенсивности CO<sub>2</sub>-лазера в фокальной плоскости – результат оптического эксперимента с изготовленной алмазной линзой Френеля (квадраты), результат оптического эксперимента с рефрактивной линзой (КС1) с фокусным расстоянием  $f = 100$  мм (треугольники) и результат вычислительного эксперимента для изготовленной дифракционной линзы (жирная линия). В качестве источника излучения использовался CO<sub>2</sub> лазер с радиусом пучка  $w_{las} = 1.55$  мм. . . . . 85
- 3.20 Микрорельеф алмазных линз Френеля (по результатам интерференционной микроинтерферометрии. . . . . 86
- 3.21 Рассчитанная глубина фокусатора гауссова пучка в прямоугольник (слева) и фокусатора гауссова пучка в контур квадрата (справа). . . . . 87
- 3.22 Измеренное распределение интенсивности, формируемое фокусатором гауссова пучка в прямоугольник в фокальной плоскости (а), соответствующий результат компьютерного моделирования (б). . . . . 88
- 3.23 Распределение интенсивности, формируемое фокусатором гауссова пучка в контур квадрата на разных расстояниях  $z$  от плоскости элемента: эксперимент и компьютерная симуляция. . . . . 88
- 3.24 Лазерная полировка 350 мкм поликристаллической пластины алмаза: (а) сравнительный вид исходной поверхности и поверхности, отполированной лазером и (б) отполированная поверхность при большем увеличении. . . . . 90
- 3.25 Установка для контролируемой лазерной обработки алмазных пластин. 90
- 3.26 Эволюция поверхности алмазной пластины в процессе лазерного выглаживания: а) исходная, б) 1-й, в) 2-й, г) 4-й циклы обработки. . . . . 91
- 3.27 Модификация профиля алмазной пластины в ходе нескольких последовательных циклов лазерного выглаживания. . . . . 92

- 3.28 Рельеф алмазной поликристаллической пластина после лазерного выглаживания (площадь  $2 \times 2$  мм, шероховатость  $Ra=1.4$  мкм,  $PV=14$  мкм): а) волоконно-оптический низкокогерентный интерферометр, б) интерференционный профилометр NewView 5000, Zygo. . . . . 94
- 3.29 Профиль (а) и рельеф (б) поверхности алмазной пластины после лазерного облучения в режиме абляции (черная линия). Зеленая линия указывает значение глубины травления, полученное из результатов измерения толщины образца с помощью низкокогерентной интерферометрии. . . . . 95
- 3.30 Зависимость глубины абляционного кратера от количества импульсов облучения по результатам измерения толщины образца с помощью низкокогерентной интерферометрии. На вставке показана особенность абляции алмаза в первом импульсе цуга. . . . . 95
- 4.1 Изображения протравленного лазером пятна на поверхности монокристалла алмаза (KrF лазер,  $\lambda = 248$  нм,  $\tau = 20$  нс,  $F = 15$  Дж/см<sup>2</sup>): (а)  $3 \cdot 10^5$  импульсов, глубина  $\approx 7$  нм, (б)  $3 \cdot 10^6$  импульсов, глубина  $\approx 70$  нм. . . . . 100
- 4.2 Зависимость глубины травления от количества импульсов облучения при разных плотностях энергии в лазерном пятне. . . . . 101
- 4.3 Скорость лазерной наноабляции при комнатной температуре в зависимости от плотности энергии облучения. . . . . 102
- 4.4 Зависимость скорости наноабляции от давления окружающей атмосферы, полученная при облучении алмаза 2-ой гармоникой фемтосекундного Ti-sapp лазера ( $\tau = 120$  фс,  $\lambda = 400$  нм). . . . . 104
- 4.5 Двумерные профили поверхности в окрестности зоны лазерного воздействия при различных давлениях атмосферы. . . . . 107
- 4.6 Временная нестабильность наноабляции при давлении  $10^{-6}$  торр. . . . 110
- 4.7 Наноабляционная зависимость, полученная при давлении  $10^{-6}$  торр. . 111
- 4.8 Скорость лазерной наноабляции в зависимости от температуры внешнего нагрева образца. . . . . 112
- 4.9 Степенные зависимости скорости лазерной наноабляции алмаза от плотности энергии в зоне облучения для двух режимов высокочастотного облучения: 400 фс, 200 кГц и 700 фс, 500 кГц. . . . . 115

4.10	Степенные зависимости скорости лазерной наноабляции алмаза от плотности энергии в зоне облучения для второй (400 нм) и третьей гармоник Ti:sapp лазера. Длительность импульса 100 фс. . . . .	116
4.11	Степенные зависимости скорости лазерной наноабляции алмаза от плотности импульсной энергии трех длин волн излучения: $\lambda = 193$ нм, $\lambda = 248$ нм, $\lambda = 515$ нм. . . . .	118
4.12	Скорость лазерной наноабляции при $\tau = 400$ фс и $F = 0.93$ Дж/см <sup>2</sup> в зависимости от частоты повторения импульсов. . . . .	119
4.13	Наноабляционные кривые для различных лазерных источников. . . . .	124
4.14	Зависимость концентрации свободных электрон-дырочных пар в алмазе от плотности энергии излучения для различных лазерных источников. . . . .	125
4.15	Скорость наноабляции в зависимости от плотности возбуждаемой излучением плазмы (кривые для тех же лазерных источников, что и на рис. 4.13). . . . .	126
4.16	Схема наноабляции на микроскопическом уровне для длинных и коротких импульсов. . . . .	127
4.17	Корреляция между количеством атомов углерода, удаляемых с поверхности алмаза в процессе наноабляции, и количеством атомов, активируемых на поверхности различными лазерными источниками. . . . .	130
5.1	Скорость удаления материала в зависимости от плотности лазерной энергии для многоимпульсной абляции (когда графитоподобный слой уже появился) и одноимпульсной абляции алмаза (в его отсутствие). . . . .	135
5.2	(а) Зависимость уровня поверхности в облученной зоне от плотности энергии (WLI профилометрия), (б-д) АСМ-изображения поверхности алмаза в облученной зоне: (б) 3.0 Дж/см <sup>2</sup> , (в) 3.8 Дж/см <sup>2</sup> , (г) 11 Дж/см <sup>2</sup> , (д) 61 Дж/см <sup>2</sup> . . . . .	139
5.3	Спектры комбинационного рассеяния графитизированного (111) алмаза при различной плотности лазерного излучения. Нижний спектр относится к необработанному алмазу. Верхний спектр приведен для сравнения и относится к монокристаллическому HOPG. . . . .	142

- 5.4 Спектры комбинационного рассеяния графитизированного (100) алмаза при различной плотности лазерного излучения. Нижний спектр относится к необработанному алмазу. Верхний спектр приведен для сравнения и относится к монокристаллическому НОРГ. . . . . 143
- 5.5 Зависимости параметров спектров комбинационного рассеяния и толщины графитизированного слоя от плотности энергии. Верхняя панель: положение  $G$  пика ( $\nu_G$ , синие кружки) и его ширина ( $\Gamma_G$ , красные квадраты). Пунктирные линии обозначают типичные уровни указанных величин для графитового монокристалла (MG) и стеклоуглерода (GC), отожженного при различных температурах (1500К и 3000К) [53]. Нижняя панель: толщина графитизированного слоя ( $d$ , синие квадраты), рассчитанная из данных КР спектра и размер нанокристалла ( $L_a$ , красные кружки), полученный из соотношения интенсивностей  $D$  и  $G$  пиков. Черные крестики обозначают значения  $d$ , измеренные непосредственно с помощью WLI микроскопии. . . . . 144
- 5.6 СЭМ изображения поверхности облученного алмаза при различных значениях плотности энергии: (а) 3.8 Дж/см<sup>2</sup>, (б) 4.6 Дж/см<sup>2</sup>, (в-г) 17 Дж/см<sup>2</sup>; (в) общий вид пятна и (г) его отслоившаяся часть. Синий кружок обозначает зону лазерного воздействия. Графитовые полосы, лежащие вне этой зоны, являются результатом механического царапанья образца (подробности см. в тексте). . . . . 146
- 5.7 ПЭМ изображение лазерно-графитизированного слоя на (111) грани алмаза ( $F = 3.8$  Дж/см<sup>2</sup>). . . . . 147
- 5.8 Порог абляции поликристаллических алмазных пластин для различных лазеров. . . . . 150
- 5.9 Экспериментальная установка. На вставке показаны снимки, полученные с помощью ПЗС-камеры: интерферометрическое изображение распространения светового импульса и созданной электронной плазмы (верхняя панель); оптическое изображение графитизированных капель микрометрового размера внутри лазерной каустики (нижняя панель). . . . . 152
- 5.10 (а) экспериментальная установка; (б) спектр поглощения алмазного образца. . . . . 153

- 5.11 Эволюция отражающей способности поверхности алмаза при фемтосекундном лазерном воздействии ( $\lambda = 400$  нм,  $F = 3$  Дж/см<sup>2</sup>). Вставки - изображения зоны воздействия и ее окрестностей - демонстрируют состояние поверхности. . . . . 154
- 5.12 Количество лазерных импульсов, необходимое для появления микрографитовых капель в приповерхностном слое алмаза. . . . . 157
- 5.13 Лазерный нагрев поглощающей графитовой капли в алмазной матрице в зависимости от ее размера. . . . . 161
- 5.14 Количество импульсов  $N_g$ , необходимых для появления макроразрушения на поверхности алмаза, в зависимости от плотности энергии в зоне воздействия  $F$  для различных гармоник Ti-sapp лазера. . . . . 162
- 5.15 Зависимость величины  $1/N_g$ , характеризующей среднюю скорость графитизации алмаза на его скрытой стадии, от плотности энергии излучения в аррениусовых координатах. . . . . 163
- 5.16 Скорость лазерно-индуцированных процессов в алмазе: абляция исходного и графитированного алмаза, скрытая графитизация, наноабляция. Данные об абляции аппроксимируются логарифмическими кривыми (см. Рис. 5.1); скрытая графитизация - функцией типа Аррениуса; наноабляция - полиномом 4-го порядка.) . . 167
- 5.17 Оптическое (а) и фотолюминисцентное (б) изображения поверхности алмаза после одноимпульсного лазерного облучения с различной плотностью энергии (ширина изображений 130 мкм). Верхний и нижний ряды абляционных кратеров - метки, необходимые для обнаружения изучаемых областей. Оптическое изображение приведено после настройки яркости и контрастности для лучшей визуализации зон лазерного воздействия. На панели (в) показано увеличенное фотолюминисцентное изображение поврежденной излучением области, которая облучалась с минимальной плотностью энергии 1.5 Дж/см<sup>2</sup> (размер изображения  $4 \times 4$  мкм.) . . . . . 168

- 6.1 Лазерно-индуцированные процессы на поверхности алмаза, облученного  $2.6 \cdot 10^6$  импульсами на длине волны 266 нм 100 фс лазерного излучения,  $F = 0.4$  Дж/см<sup>2</sup>: (а) нанообляция, приводящая к образованию 130 нм кратера; (б) усиление фотолюминесценции, вызванное образованием NV комплексов в облученной зоне (картирование было выполнено с помощью спектрометра LabRam HR-800, шаг сканирования составлял 0.5 мкм). . . . . 175
- 6.2 Спектры фотолюминесценции, измеренные внутри и снаружи облученной области, показанной на рисунке 6.1. Линия 505 нм соответствует комбинационному рассеянию ( $1332$  см<sup>-1</sup>). На вставке показаны спектры, полученные при низкой температуре ( $T = 5$ К), и показана стабильность ширины бесфононной линии для NV<sup>0</sup> центра до и после лазерной обработки. . . . . 176
- 6.3 Глубина нанообляции и интенсивность ФЛ в зависимости от дозы и интенсивности лазерного излучения. . . . . 177
- 6.4 Скорость травления поверхности и скорость образования NV-центров в режиме нанообляции в зависимости от плотности энергии. . . . . 178
- 6.5 Влияние длины волны излучения на процессы нанообляции и генерации NV центров. В левом столбце показаны АСМ изображения поверхности алмаза, облученной на разных длинах волн. В правом столбце показаны соответствующие ФЛ карты: (а)  $\lambda = 266$  нм,  $F = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup>, (б)  $\lambda = 400$  нм,  $F = 1.3$  Дж/см<sup>2</sup> и (в)  $\lambda = 800$  нм,  $F = 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Все плотности энергии были приблизительно равны 80% порогового значения графитизации для конкретной используемой длины волны ( $F \approx 0.8F_g^\lambda$ ). Дозы облучения были идентичны:  $N = 0.5$  млн. импульсов. . . . . 179
- 6.6 Кинетика лазерной модификации алмаза с помощью нанообляции: (а) спектры фотолюминесценции исходного алмаза и алмаза, облученного 400 нм излучением с нарастающей дозой  $N$ . (Линия 505 нм соответствует рамановскому пику. Полосы 575 нм и 638 нм представляют собой БФЛ нейтральных и отрицательно заряженных центров.) (б) интегральный сигнал ФЛ как функция  $N$  ( $\lambda = 400$  нм,  $F = 1.3$  Дж/см<sup>2</sup>). (в) интегральный сигнал ФЛ как функция глубины нанообляции для лазерной обработки на длине волны 400 нм и 266 нм ( $F \approx 0.8F_g$ ). . . . . 181

- 6.7 СЭМ изображения поверхности алмаза до (слева) и после (справа) 266 нм облучения лазерными импульсами  $1.2 \cdot 10^5$  при  $0.4 \text{ Дж/см}^2$ . . . . 182
- 6.8 Влияние плотности энергии на процесс генерации NV центров: (а) кинетика интегрального сигнала ФЛ при различных значениях  $F$  ( $\lambda = 266 \text{ нм}$ ), (б) интегральный сигнал ФЛ в зависимости от глубины нанооблации при тех же условиях и (в) зависимость приведенного сигнала ФЛ (отношение сигнала ФЛ к глубине нанооблационного кратера) от плотности лазерной энергии. . . . . 184
- 6.9 Схема, иллюстрирующая процессы, которые определяют фотостимулированное образование NV-центра в алмазе: (i) синие стрелки показывают излучение, возмущающее связи C-C в процессе двухфотонного поглощения, (ii) черные стрелки показывают диффузию вакансий в алмазе, (iii) реакция адсорбированного кислорода (красный шарик) с углеродом, (iv) примесной азот (зеленый шарик) реагирует с вакансией и образует NV комплекс. . . . 187
- 6.10 Динамика изменений энергии лазерного излучения и глубины кратеров 189
- 6.11 Участок двумерного массива кратеров на поверхности алмаза . . . . . 190
- 6.12 Угловое распределение интенсивности дифрагировавшего света. Точки - экспериментальные данные, сплошная линия - результат моделирования. Интенсивность нулевого максимума нормирована на 1. 191
- 6.13 ФЛ изображение массива  $10 \times 10$  люминесцирующих точек с периодом 8 мкм, полученное с помощью конфокального микроскопа. На вставке показано увеличенное изображение отдельного пикселя. . . 193
- 6.14 Профиль (а) и рельеф (б) поверхности алмазной пластины после лазерного облучения в режиме нанооблации. . . . . 193
- 6.15 Уменьшение толщины алмазной пластины в результате нанооблации ее поверхности. На вставке показана зависимость глубины нанооблационного кратера от дозы облучения, полученные *in situ* с помощью низкокогерентной интерферометрии и *ex situ* с помощью оптического профилометра. . . . . 195

## Список таблиц

1	Лазерные системы, использованные для воздействия на алмаз . . . . .	21
2	Коэффициент многофотонного (М) поглощения в алмазе. . . . .	52
3	Экспериментальные данные и теоретические оценки интегральной энергетической эффективности абляции $\eta$ для различных лазерных источников . . . . .	67
4	Параметры сферической линзы Френеля . . . . .	83
5	Параметры фокусаторов гауссова пучка . . . . .	87
6	Условия лазерной обработки и измерений профиля толщины лазерно модифицированного алмазного образца . . . . .	93
7	Параметры реализованных алмазных ДОЭ . . . . .	98
8	Наноабляция и многофотонное поглощение алмаза . . . . .	123