

Измерение оптического поглощения пластин поликристаллического CVD-алмаза фазовым фототермическим методом на длине волны 10.6 мкм

А.Ю.Лукьянов, В.Г.Ральченко, А.В.Хомич, Е.В.Сердцев,
П.В.Волков, А.В.Савельев, В.И.Конов

Разработана высокочувствительная фототермическая методика для количественных измерений малого коэффициента оптического поглощения в тонких пластинах из высокопрозрачных материалов, объемные потери в которых существенно превышают поверхностные. На длине волны $\lambda = 10.6$ мкм измерен коэффициент объемного поглощения пластин поликристаллического алмаза, выращенных из газовой фазы (CVD-алмаза). Результаты сопоставлены с данными для природных и синтетических монокристаллов алмаза, а также с концентрацией примесей азота и водорода. Коэффициент поглощения лучших образцов CVD-алмаза не превышал 0.06 см^{-1} . Это, учитывая высокую теплопроводность CVD-алмаза ($1800\text{--}2200 \text{ Вт/мК}$ при комнатной температуре), позволяет рассматривать его в качестве перспективного материала для выходных окон мощных CO_2 -лазеров, особенно при изготовлении крупногабаритной оптики.

Ключевые слова: поликристаллический алмаз, оптическое поглощение, фототермический метод, CO_2 -лазер.

1. Введение

В последние годы возрастает интерес к использованию алмазной оптики в технологических непрерывных CO_2 -лазерах [1, 2], в выходных окнах сверхмощных гириотронов (для транспортировки излучения миллиметрового диапазона длин волн) [3], в ИК системах формирования изображений, в том числе военного назначения [4], в рамановских лазерных конвертерах [5]. Этот интерес обусловлен уникальной комбинацией оптических, механических и тепловых свойств алмаза, предопределяющих его преимущества как оптического материала, особенно в ИК диапазоне. В силу симметрии кубической атомной решетки собственное однофононное поглощение у алмаза отсутствует, поэтому при ширине запрещенной зоны 5.4 эВ он прозрачен в широчайшем спектральном диапа-

зоне – от 225 нм до радиоволн. Исключением являются слабые полосы поглощения в диапазоне 2.5–7.5 мкм, обусловленные двух- и трехфононными механизмами поглощения [6].

По сравнению с селенидом цинка, традиционным материалом для окон CO_2 -лазеров, теплопроводность алмаза более чем в сто раз больше, а термооптический коэффициент и коэффициент теплового расширения значительно ниже (табл.1). Поэтому, несмотря на гораздо более сильное, чем в ZnSe, поглощение алмаза на длине волны $\lambda = 10.6$ мкм ($\alpha = (3.3 - 3.6) \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ для природных монокристаллов типа Па [7, 8], $\alpha_{\text{ZnSe}} = (5 - 6) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$), нежелательный эффект тепловой линзы на алмазном выходном окне CO_2 -лазера оказывается примерно в 200 раз более слабым, чем при использовании окон из ZnSe [1, 9]. Кроме того, ввиду большей прочности

Табл.1. Характеристики поликристаллического CVD-алмаза и ZnSe при комнатной температуре [1, 4, 5].

Образец	K (Вт/мК)	H (ГПа)	dn/dT (10^{-6} К^{-1})	e (МПа)	h (мм)	γ (10^{-6} К^{-1})	n		α (см^{-1}) $\lambda = 10.6 \text{ мкм}$	ϵ (%)
							$\lambda = 0.63 \text{ мкм}$	$\lambda = 10.6 \text{ мкм}$		
CVD-алмаз	2000	90	10	350–600	0.7–1.0	1	2.39	2.38	0.03–0.10	Неизвестен**
ZnSe	17	8	92–107	1.8	4–6	7.1	2.6	2.4	0.0005–0.0006*	0.04***

Примечание: K – теплопроводность; H – твердость; dn/dT – термооптический коэффициент; e – прочность на изгиб; h – типичная толщина окна; γ – коэффициент теплового расширения; n – показатель преломления; α – коэффициент поглощения; ϵ – коэффициент поверхностного поглощения; * величина, получаемая из калориметрических измерений (обычно указывается без разделения на объемные и поверхностные потери), для высококачественного материала объемная величина $\alpha = 0.00025 - 0.0003 \text{ см}^{-1}$; ** по-видимому, отсутствует; *** минимальное значение (сильно зависит от качества обработки поверхности).

А.Ю.Лукьянов, Е.В.Сердцев, П.В.Волков. Институт физики микроструктур РАН, Россия, 603600 Н.Новгород, ГСП-105; e-mail: luk@ipm.sci-nnov.ru, volkov@ipm.sci-nnov.ru
В.Г.Ральченко, А.В.Савельев, В.И.Конов. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: ralchenko@nsc.gpi.ru, vik@nsc.gpi.ru
А.В.Хомич. Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Россия, 141190 Фрязино, пл. Введенского, 1; e-mail: khomich@ms.ire.rssi.ru

Поступила в редакцию 7 февраля 2008 г., после доработки – 4 апреля 2008 г.

алмазных окон их толщину можно уменьшить до 0.7–1 мм, тогда как типичная толщина окон из ZnSe равна 6 мм.

Стойкость алмазных окон к лазерному излучению также достаточно велика, что позволяет им успешно выдерживать воздействие пучка излучения CO_2 -лазера с плотностью мощности около 100 кВт/мм^2 [2]. Высочайшая твердость и химическая стойкость алмаза обеспечивают высокую эксплуатационную надёжность алмазных окон, не боящихся ни царапин, ни загрязнений. Кроме того, алмаз радиационно стоек (т. е. малочувствителен к

воздействию УФ излучения плазмы разряда в лазерной кювете), стабилен в агрессивных средах (даже в плавиковой кислоте) и сохраняет свои свойства при повышенных температурах.

Возможно, первой работой, в которой было обращено внимание на алмаз как на перспективный материал для выходных окон мощных CO_2 -лазеров, стала публикация Дугласа-Гамильтона еще в 1974 г. [9]; в ней сообщалось о результатах испытаний монокристалла синтетического алмаза с размерами $1 \times 2 \times 4$ мм на стойкость при воздействии пучка излучения непрерывного лазера мощностью 10 кВт. К сожалению, ни природные алмазы, ни монокристаллы, получаемые по традиционной технологии синтеза при высоких давлениях, не могут быть использованы на практике в мощных лазерах в силу ограниченности их размеров (как правило, это несколько миллиметров в поперечнике). В то же время современные методы выращивания алмазных пленок и пластин из газовой фазы (технология CVD – Chemical Vapor Deposition) позволяют получать поликристаллические алмазные пластины оптического качества диаметром более 150 мм и толщиной более 2 мм [10–12], свойства которых могут быть близки к свойствам особо чистых алмазных монокристаллов. Минимальные значения коэффициента поглощения α CVD-алмаза, измеренные на длине волны 10.6 мкм, составляют 0.030–0.065 см^{-1} [2, 13, 14]. Следует отметить, что величина коэффициента поглощения в CVD-алмазе сильно зависит от условий его синтеза, влияющих на концентрацию дефектов и примесей, поэтому точный контроль этого параметра, критического для создания ИК оптики, очень важен.

В настоящее время наиболее распространенным методом измерения коэффициента поглощения является калориметрический метод, основное преимущество которого состоит в простоте реализации. Однако интерпретация данных, получаемых этим методом, наталкивается на существенные трудности, особенно в тех случаях, когда необходимо исследовать образцы различной формы, разделять коэффициенты объемного и поверхностного поглощения, а также исследовать их распределение по образцу [15, 16]. Применительно к CVD-алмазу калориметрические измерения проводились в работах [2, 13, 14].

Указанные проблемы можно преодолеть с помощью термоволновых методов диагностики, в основе которых лежит регистрация небольшого периодического повышения температуры образца, вызываемого поглощением модулированного во времени оптического излучения [17, 18]. К термоволновым методам можно отнести и фотоакустическую технику регистрации тепловых колебаний, возникающих при периодическом нагревании образца и его последующем расширении. К недостаткам фотоакустической техники следует отнести то, что она не является полностью бесконтактной (образец необходимо прикреплять к пьезоэлементу или к ячейке с микрофоном), что приводит к плохой воспроизводимости экспериментальных данных и к невозможности её применения в особых условиях: при высоких (низких) температуре или давлении, в химически активной окружающей среде и т. п.

Особый интерес представляют оптические методы фототермической спектроскопии, поскольку они являются полностью бесконтактными и обладают высокой чувствительностью и большим пространственным раз-

решением. Среди этих методов наибольшей чувствительностью обладает фазовый (интерференционный) метод [19–21], в котором с помощью пробного интерферометра измеряется изменение оптической длины пути зондирующего луча, прошедшего через нагретую область. В литературе описано применение различных видов оптических интерферометров [22–24] для регистрации тепловых волн. Особенно удобны поляризационные интерферометры [24]. К их преимуществам можно отнести высокую стабильность, высокую чувствительность и малые габариты. Такие интерферометры успешно применялись нами для фототермического детектирования примесей в высокоэффективной жидкостной хроматографии, для исследования возбужденных состояний в активных кристаллах Nd:YAG-лазеров и электрооптического эффекта в полимерах [25–27].

Настоящая работа посвящена фототермическому исследованию поглощения пластин поликристаллического CVD-алмаза на длине волны 10.6 мкм. Показано, что имеющиеся в России технологии выращивания этого материала позволяют уже в ближайшее время приступить к практической разработке силовой алмазной оптики.

2. Образцы

Прозрачные поликристаллические алмазные пленки толщиной 0.3–0.5 мм были выращены в ИОФРАНе на кремниевых подложках диаметром 57 мм в СВЧ плазме в газовых смесях CH_4/H_2 с использованием специализированного плазмохимического реактора УПСА-100 (СВЧ мощность 5 кВт, частота 2.45 ГГц) [12]. Типичные условия синтеза были следующими: концентрация метана в смеси 0.9%–2.5%, расход газа 1.0 л/мин, давление в камере 90–95 Тор, температура подложки 820–840 °С.

Структура алмазной пленки была неоднородной – латеральный размер колончатых кристаллитов составлял 50–80 мкм на ростовой стороне (рис.1) и ~1 мкм на стороне, прилегающей к подложке. После химического удаления кремниевой подложки расположенный на мелкозернистой стороне наиболее дефектный слой алмаза толщиной 15–30 мкм удалялся абразивной шлифовкой. После лазерной резки исходного алмазного диска на пластинки размером не более 8×8 мм последние полировались с двух сторон (рис.2), что обеспечивало среднеквадратичную шероховатость $R_{\text{rms}} \sim 7 - 15$ нм (в пределах одного зерна шероховатость могла составлять всего 0.2 нм, однако на границах зерен присутствовали «ступеньки» высотой в несколько нанометров) [28]. В ра-

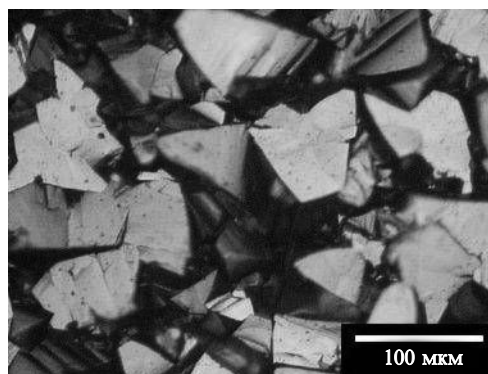


Рис.1. Неполированная поверхность поликристаллического алмаза (образец 0905, микрофотография в оптическом микроскопе).

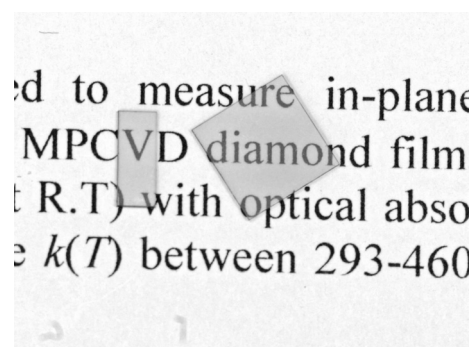


Рис.2. Полированные пластины CVD-алмаза (размеры 8×8 и 3×7 мм).

мановских спектрах всех исследованных образцов присутствовала лишь одна сильная и узкая (ширина на полувысоте не более 3 см^{-1}) линия на частоте 1332 см^{-1} , что характеризует алмаз высокого качества. Наличие признаков неалмазных фаз – аморфного углерода или графита – не обнаружено.

Для сравнения были исследованы два образца монокристаллического алмаза: бесцветного природного алмаза, близкого к типу IIa, с низким содержанием примесного азота (образец T-111) и синтетического алмаза желтоватого оттенка с ориентацией (100) и большой концентрацией азота (выращен в аппарате высокого давления, образец MM). Грани обоих монокристаллов были тщательно отполированы. Некоторые характеристики исследуемых образцов приведены ниже в табл.2.

Абсолютные концентрации примесей водорода (в виде групп CH , CH_2 и CH_3) и азота в замещающем положении в узле решетки (С-центр) в образцах CVD-алмаза находили из спектров оптического пропускания $T(\lambda)$ соответственно в УФ (270 нм) и ИК (2800–3100 см^{-1}) областях по методике [29] на спектрофотометрах «Specord» M400 и M80 (Carl Zeiss). В ИК диапазоне фотометрическая точность составляла $0.002T$. Концентрация атомов азота была равна $(0.2 - 0.3) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, водорода – $(10 - 18) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для определения концентрации и состояния азота в природных и синтетических кристаллах анализировались форма полосы ИК поглощения в однофононной области ($1400 - 800 \text{ см}^{-1}$) [30] и спектры поглощения в УФ области спектра в соответствии с калибровочными соотношениями из [31]. В ИК спектрах природного монокристалла преобладала полоса на 1280 см^{-1} с амплитудой около 1.4 см^{-1} . Исследуемый природный алмаз относится к типу IaB [31]. Концентрация азота в форме А-центров (два атома азота в соседних узлах решетки) составляла около $8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, концентрации в форме В1- и В2-центров (азотные сегрегации в плоскостях (111) и (100)) были существенно меньше. У алмазов с преобладанием А-центров поглощение на длине волны 10.6 мкм (945 см^{-1}) было примерно в 30 раз меньше, чем в максимуме на частоте 1280 см^{-1} , т. е. составляло 0.04 см^{-1} .

Неоднородность окраски монокристалла синтетического алмаза обусловлена прежде всего неоднородным распределением С-центров по секторам роста. По данным УФ поглощения (полоса на 270 нм) концентрация азота в состоянии замещения изменяется по образцу от 5 до 30 ppm, т. е. в пределах $(1 - 5) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В спектрах однофононного поглощения регистрируется сложная полоса с максимумом вблизи 1280 см^{-1} . Кроме того, раз-

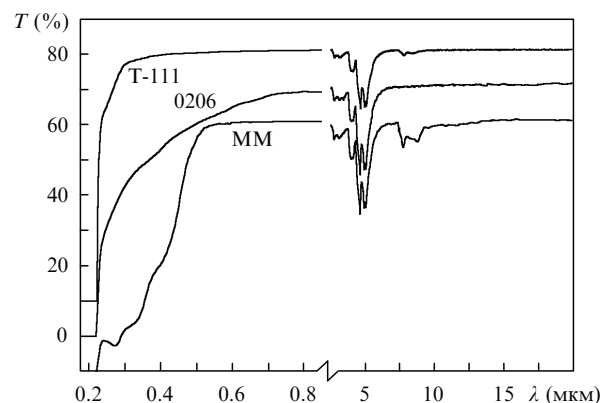


Рис.3. Спектры оптического пропускания природного (T-111, смещен на 10 % вверх по оси ординат) и синтетического (MM, смещен на 10 % вниз) алмазов, а также CVD-алмаза (0206).

решаются полосы поглощения вблизи 1430 и 1350 см^{-1} , широкая полоса с максимумом на $1170 - 1200 \text{ см}^{-1}$ и полоса на 880 см^{-1} , что свидетельствует о наличии также А- и В-центров. По данным ИК спектроскопии в более окрашенной части образца концентрация азота в форме А-центров составляет 100 ppm, В-центров – 50 ppm и С-центров – 30 ppm. В его прозрачной части концентрация азота меньше: 60 ppm в форме А-центров, 20 ppm – В-центров и 5–10 ppm в форме С-центров. Полоса в ИК спектрах с максимумом вблизи 880 см^{-1} имеет, скорее всего, дислокационную природу, поскольку обычно наблюдается в пластически-деформированных синтетических и природных алмазах [32]. Водород в монокристаллических образцах не обнаружен.

На рис.3 представлены спектры пропускания в диапазоне $175 \text{ нм} - 20 \text{ мкм}$ для одного из образцов CVD-алмаза (0206), а также для природного и синтетического (MM) монокристаллов. В области 10.6 мкм пропускание CVD-алмаза близко к его теоретическому значению 71.5% , но в УФ области поликристаллический алмаз демонстрирует большие потери как из-за поглощения, так и за счет возрастающего рассеяния, предположительно на границах зерен. Полоса в области $2.5 - 6.2 \text{ мкм}$ вызвана многофононным поглощением [6].

3. Методика измерений

Схема установки для количественных измерений поглощения приведена на рис.4. Исследуемая пластина помещалась в пробный интерферометр перпендикулярно зондирующим пучкам (длина волны зондирующего излучения 0.66 мкм , расстояние между осями пучков 1 мм). С помощью линзы с фокусным расстоянием $F = 120 \text{ мм}$ излучение накачки непрерывного CO_2 -лазера (ЛГ-25, мощность после прохождения образца 2.6 Вт) фокусировалось в область перетяжки одного из зондирующих пучков. Радиус греющего пучка $r_0 = 220 \text{ мкм}$, радиус пробного пучка $\omega_0 = 60 \text{ мкм}$. Второй зондирующий пучок проходил через ненагретую область образца. Сканирование области пересечения зондирующего и греющего пучков света относительно образца осуществлялось за счет перемещения последнего вдоль направления распространения зондирующих пучков (на рис.4 показано стрелкой). При этом область пересечения зондирующего и греющего пучков света последовательно попадала в воздух перед образцом, на переднюю грань, в объем обра-

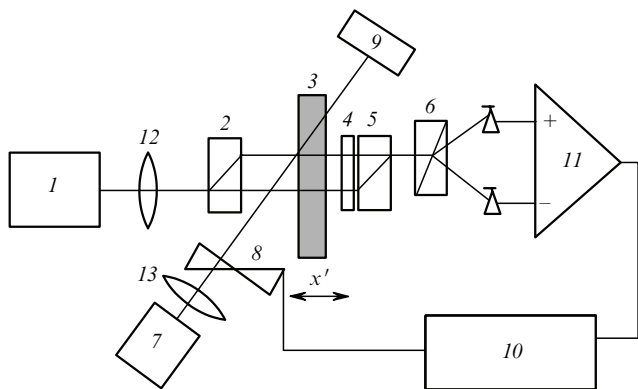


Рис.4. Схема экспериментальной установки: 1 – зондирующий полупроводниковый лазер ($\lambda = 0.66 \text{ мкм}$); 2, 5 – поляризационные расщепители; 3 – образец; 4 – вращатель плоскости поляризации на 90° ; 6 – призма Волластона; 7 – греющий CO_2 -лазер; 8 – прерыватель; 9 – измеритель мощности; 10 – синхронный детектор; 11 – дифференциальный усилитель; 12, 13 – фокусирующие линзы.

зца, на заднюю грань и в воздух за образцом. Подобная техника применялась ранее при исследовании оптического поглощения в ZnSe , ZnS и в просветляющих покрытиях на них [33–36]. Модуляция интенсивности CO_2 -лазера с частотой $f = 6.7 \text{ кГц}$ производилась с помощью механического прерывателя. Поглощение образцом энергии CO_2 -лазера приводило к локальному переменному (на частоте модуляции) нагреву и к связанным с ним изменениям показателя преломления, которые в свою очередь вызывали изменения разностей фаз между зондирующими пучками, фиксируемые пробным интерферометром. Амплитуда колебания разности фаз регистрировалась с помощью синхронного детектора. Мощность греющего лазера (нестабильность в пределах 10 %) непрерывно измерялась, и на нее нормировался сигнал.

4. Теоретическое описание

На рис.5 приведена характерная экспериментальная зависимость амплитуды фототермического сигнала от положения области пересечения зондирующего и греющего пучков света относительно образца.

Пространственное разрешение «поперёк» образца толщиной d определяется размерами нагретой области, т. е.

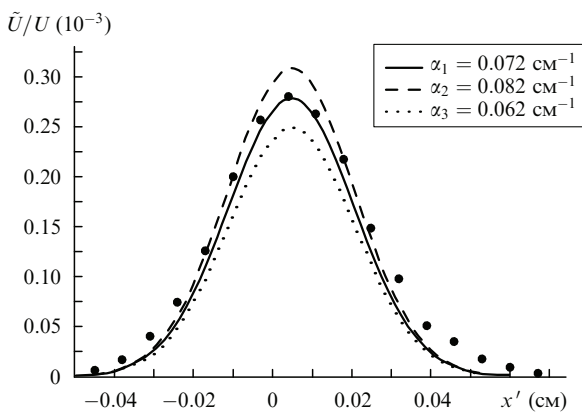


Рис.5. Теоретические (кривые) и экспериментальная (точки) зависимости измеряемого фототермического сигнала \tilde{U}/U от положения x' области пересечения зондирующего и греющего пучков света для образца 0206; $f = 6.7 \text{ кГц}$, $\omega_0 = 60 \text{ мкм}$, $r_0 = 220 \text{ мкм}$.

диаметром греющего пучка D и длиной тепловой диффузии $\mu = [K/(C\rho 2\pi f)]^{1/2}$. Здесь и далее K – коэффициент теплопроводности, C – теплоёмкость, ρ – плотность, f – частота модуляции. В рассматриваемом случае ($d = 125\text{--}450 \text{ мкм}$, $D = 2r_0\sqrt{2} = 620 \text{ мкм}$ вследствие наклонного падения греющего пучка на образец, $\mu = 170 \text{ мкм}$) $D + 2\mu > d$. Как и следовало ожидать, форма фототермического отклика близка к форме пучка греющего лазерного излучения, размер которого и определяет пространственное разрешение. В рассматриваемом случае оно недостаточно для исследования распределения поглощения по толщине образца, поэтому мы будем исходить из того предположения, что тепло выделяется только в объёме образца, причём равномерно. Это предположение должно выполняться с высокой степенью вероятности, поскольку из-за достаточно большого коэффициента объёмного поглощения алмаза поверхностное поглощение в том виде, в котором оно наблюдается в ZnSe [33–35], по видимому, отсутствует, что косвенно подтверждают результаты [14].

Таким образом, для описания регистрируемых сигналов будем рассматривать образец толщиной d с коэффициентом объёмного поглощения α , находящийся в контакте с непоглощающим воздухом (рис.6). При этом амплитуда фототермического отклика будет пропорциональна суммарному поглощению в образце. Кроме того, при теоретическом описании будем предполагать, что сканирование области пересечения зондирующего и греющего пучков света относительно образца осуществлялось не перемещением последнего вдоль зондирующих пучков на величину x' (рис.5), а перемещением зондирующих пучков вдоль образца на величину x_0 (рис.6). Для связи этих перемещений воспользуемся рис.7, из которого следует:

$$\tan \theta_1 = \frac{D + x_0}{x'}$$

$$\tan \theta_2 = \frac{D}{x'}$$

откуда $x_0 = x'(\tan \theta_1 - \tan \theta_2)$.

Нас будет интересовать возмущение температуры, возникающее в результате поглощения греющего излучения, которое имеет гауссово распределение интенсив-

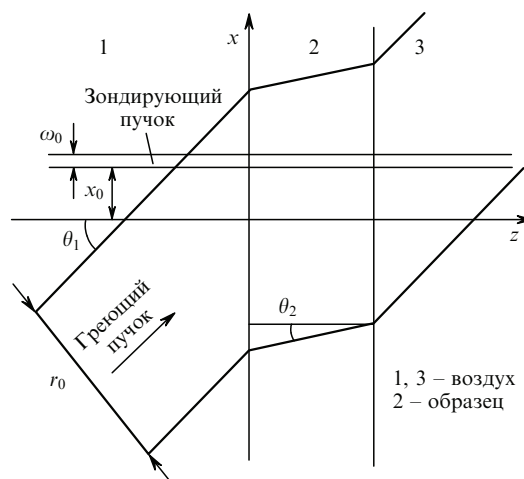


Рис.6. Конфигурация задачи (см. текст).

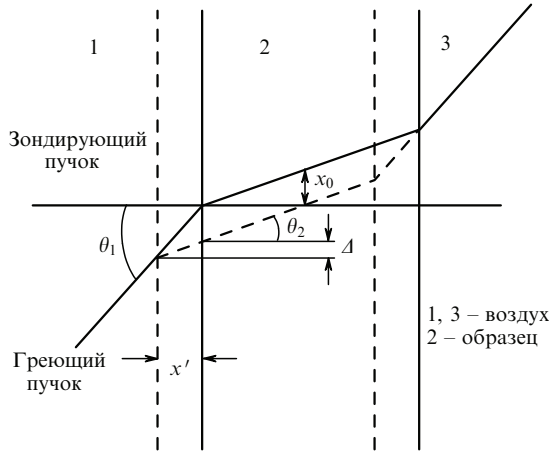


Рис.7. Перемещение образца вдоль зондирующего пучка на величину x' , эквивалентное перемещению зондирующего пучка вдоль образца на величину x_0 .

ности $I(x, y, z, t)$ и затухает по мере распространения в образце. Зависимость интенсивности греющего излучения от времени имела вид меандра, полученного с помощью механического прерывателя:

$$I_i(x, y, z, t) = \frac{2}{\pi} \frac{P_i \cos \theta_1}{r_0^2} \exp \left[-\frac{2(x - z \tan \theta_i)^2}{r_0^2 / \cos^2 \theta_1} - \frac{2y^2}{r_0^2} \right] \times \left[1 + \sum_{m=1,3,5} a_m \sin(m\Omega t) \right]. \quad (1)$$

Здесь и далее $i = 1, 2, 3$ соответствует номеру рассматриваемой области (1, 3 – воздух, 2 – алмаз); θ_1 в области 1 – угол падения излучения на образец; θ_2 в области 2 – угол преломления; $\theta_3 = \theta_1$ – угол преломления в области 3; r_0 – радиус пучка накачки; P_i – средняя мощность греющего излучения в i -й области; $\Omega = 2\pi f$ – круговая частота; $a_m = 4/\pi m$ – амплитуда нечетных ($m = 1, 3, 5$) гармоник.

В этом случае уравнение тепловой диффузии для каждой из фурье-компонент искомого возмущения таково:

$$\frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_m}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_m}{\partial z^2} - \frac{1}{\chi_i} \frac{\partial T_m}{\partial x^2} = \frac{\alpha_i}{K_i} I_i(x, y, z) a_m \text{Im}[\exp(im\Omega t)], \quad (2)$$

где K_i – коэффициент теплопроводности; $\chi_i = K_i/\rho_i C_i$ – коэффициент температуропроводности; ρ_i – плотность; C_i – теплоемкость.

Распределение температуры $T_m(x, y, z, t)$ будем искать в следующем виде:

$$T_m(x, y, z, t) = \text{Im} \left(\frac{\exp(im\Omega t)}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{T}_m(\lambda, \delta, z) \times \exp(i\lambda x + i\delta y) d\lambda d\delta \right), \quad (3)$$

где $\tilde{T}_m(\lambda, \delta, z)$ – амплитуда m -й гармоники.

Уравнение (2) для нее можно записать в следующем виде:

$$\frac{d^2 \tilde{T}_m(\lambda, \delta, z)}{dz^2} - \xi_i^2 \tilde{T}_m(\lambda, \delta, z) = \frac{\alpha_i a_m P_i}{K_i} \times$$

$$\times \exp \left(-\frac{r_0^2 \delta^2}{8} - \frac{r_0^2 \lambda^2 / \cos^2 \theta_1}{8} \right) \exp(-iz\lambda \tan \theta_2), \quad (4)$$

где

$$\xi_i = \left(\lambda^2 + \delta^2 + \frac{im\Omega}{\chi_i} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Учитывая, что при заданных параметрах ($f \approx 6.7$ кГц, $r_0 = 220$ мкм, $K_1 = 2.5 \times 10^{-4}$ Вт·см $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $C_1 = 1$ Дж·г $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $\rho_1 = 1.3 \times 10^{-3}$ г/см 3 , $K_2 = 22$ Вт·см $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $C_2 = 0.52$ Дж·г $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $\rho_2 = 3.51$ г/см 3) $\Omega/\chi_{1,2}$ больше, чем λ^2 и δ^2 , выражение (5) с некоторой натяжкой можно записать в следующем виде: $\xi_{1,2}^2 = im\Omega/\chi_{1,2}$.

Пренебрегая поглощением в воздухе ($\alpha_1, \alpha_3 \ll \alpha_2 = \alpha$) и учитывая невозможность бесконечного возрастания температуры при стремлении z к $\pm\infty$, получаем решение (4) в областях 1, 2 и 3 соответственно:

$$\tilde{T}_{m1}(\lambda, \delta, z) = A \exp(\xi_1 z), \quad (6)$$

$$\tilde{T}_{m2}(\lambda, \delta, z) = B \exp(-\xi_2 z) + a_m \frac{\alpha}{K_2} \frac{P_2}{\xi_2^2} \quad (7)$$

$$\times \exp \left[-\frac{r_0^2}{8} \left(\frac{\lambda^2}{\cos^2 \theta_1} + \delta^2 \right) - iz\lambda \tan \theta_2 \right] + C \exp(\xi_2 z),$$

$$\tilde{T}_{m3}(\lambda, \delta, z) = D \exp(-\xi_1 z), \quad (8)$$

где A, B, C и D – постоянные коэффициенты, определяемые из граничных условий при $z = 0$ и $z = d$:

$$\tilde{T}_{m1}(\lambda, \delta, z) = \tilde{T}_{m2}(\lambda, \delta, z)|_{z=0},$$

$$K_1 \frac{d\tilde{T}_{m1}}{dz} = K_2 \frac{d\tilde{T}_{m2}}{dz} \Big|_{z=0}, \quad (9)$$

$$\tilde{T}_{m2}(\lambda, \delta, z) = \tilde{T}_{m3}(\lambda, \delta, z)|_{z=d},$$

$$K_2 \frac{d\tilde{T}_{m2}}{dz} = K_1 \frac{d\tilde{T}_{m3}}{dz} \Big|_{z=d}.$$

Тогда

$$A = \frac{2 \exp(-\xi_1 d) F}{A} [K_1 \xi_1 K_2 \xi_2 \cosh(\xi_2 d) + (K_2 \xi_2)^2 \sinh(\xi_2 d) - K_1 \xi_1 K_2 Q \sinh(\xi_2 d) - K_2^2 \xi_2 Q \cosh(\xi_2 d) + 2K_2 \xi_2 \exp(-Qd)(K_2 Q - K_1 \xi_1)], \quad (10)$$

$$B = \frac{\exp(-\xi_1 d) F}{A} \{ -\exp(\xi_2 d) [(K_1 \xi_1)^2 + K_1 \xi_1 K_2 \xi_2 + \xi_1 K_1 K_2 Q + \xi_2 K_2^2 Q] + \exp(-Qd) \times [(K_1 \xi_1)^2 - K_1 \xi_1 K_2 \xi_2 - \xi_1 K_1 K_2 Q + \xi_2 K_2^2 Q] \}, \quad (11)$$

$$C = \frac{\exp(-\xi_1 d)}{A} \{ \exp(-\xi_2 d) [(K_1 \xi_1)^2 - K_1 \xi_1 K_2 \xi_2 + \xi_1 K_1 K_2 Q - \xi_2 K_2^2 Q] - \exp(-Qd) \times$$

$$\times [(K_1 \xi_1)^2 + K_1 \xi_1 K_2 \xi_2 - \xi_1 K_1 K_2 Q - \xi_2 K_2^2 Q], \quad (12)$$

$$D = \frac{2F}{A} \left\{ -K_1 \xi_1 K_2 \xi_2 + Q K_2^2 \xi_2 + \exp(-Qd) \times \right. \\ \left. \times [K_1 \xi_1 K_2 \xi_2 \cosh(\xi_2 d) + (K_2 \xi_2)^2 \sinh(\xi_2 d)] \right. \\ \left. + Q \exp(-Qd) [K_1 \xi_1 K_2 \sinh(\xi_2 d) + K_2^2 \xi_2 \cosh(\xi_2 d)] \right\}, \quad (13)$$

где

$$F = a_m \frac{\alpha}{K_2} \frac{P_2}{\xi_2^2} \exp \left[-\frac{r_0^2}{8} \left(\frac{\lambda^2}{\cos^2 \theta_1} + \delta^2 \right) \right];$$

$$Q = i\lambda \tan \theta_2;$$

$$A = 2 \exp(-\xi_1 d) [(K_2 \xi_2)^2 \sinh(\xi_2 d) + (K_1 \xi_1)^2 \sinh(\xi_2 d) \\ + 2K_1 \xi_1 K_2 \xi_2 \cosh(\xi_2 d)].$$

Зондирующий свет с длиной волны $\lambda_{\text{проб}}$, прошедший через нагретую таким образом область перпендикулярно границе раздела, получит дополнительный набег фазы (при условии, что возмущение температуры и его градиент достаточно малы):

$$\tilde{\Phi}_m(\lambda, \delta) = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{проб}}} \frac{\partial n}{\partial T} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{T}_m(\lambda, \delta, z) dz. \quad (14)$$

Периодическое изменение разности фаз зондирующих пучков приводит к периодическим изменениям интерференционной картины на выходе пробного интерферометра. Считая профиль зондирующего пучка в области возмущения температуры неизменным, комплексную относительную амплитуду этих изменений интенсивности на частоте $2\pi f_m$, регистрируемую находящимся в дальней зоне фотоприемником, можно записать, возвращаясь к переменным x и y [20, 21], следующим образом:

$$\frac{\Delta I_m}{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dy |I_0(x, y)|^2 \tilde{\Phi}_m(x, y). \quad (15)$$

Здесь

$$|I_0(x, y)|^2 = \frac{2}{\pi \omega_0^2} \exp \left[-2 \frac{(x - x_0)^2 + y^2}{\omega_0^2} \right] \quad (16)$$

– распределение интенсивности зондирующего излучения в нагретой области;

$$\tilde{\Phi}_m(x, y) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\Phi}_m(\lambda, \delta) \exp(i\lambda x + i\delta y) d\lambda d\delta. \quad (17)$$

Решение (15) содержит довольно много слагаемых сложного вида. Однако оценки показали, что при заданных параметрах основной вклад в относительную амплитуду фототермического сигнала на частоте $2\pi f_m$ вносят слагаемые вида

$$\frac{\Delta I_m}{I} = \frac{a_m}{m} \alpha \frac{2}{\lambda_{\text{проб}} \tan \theta_2 (\omega_0^2 + r_0^2)^{1/2}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_2 \frac{P_2}{\Omega \rho_2 C_2} \times$$

$$\times \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{\sqrt{2}(d \tan \theta_2 - x_0)}{(\omega_0^2 + r_0^2 / \cos^2 \theta_1)^{1/2}} \right] \right. \\ \left. + \operatorname{erf} \left[\frac{\sqrt{2} x_0}{(\omega_0^2 + r_0^2 / \cos^2 \theta_1)^{1/2}} \right] \right\}. \quad (18)$$

Поскольку большая часть энергии сигнала сосредоточена в первой гармонике, для улучшения отношения сигнал/шум целесообразно регистрировать только её, пропуская сигнал через полосовой фильтр на входе синхронного детектора. Учитывая, что синхронный детектор измеряет эффективное значение амплитуды первой гармоники, регистрируемое относительное напряжение окончательно получаем в виде

$$\frac{\tilde{U}}{U} = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \frac{\alpha}{\lambda_{\text{проб}} \tan \theta_2 (\omega_0^2 + r_0^2)^{1/2}} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_2 \frac{P}{\Omega \rho_2 C_2} \\ \times \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{\sqrt{2}(d \tan \theta_2 - x_0)}{(\omega_0^2 + r_0^2 / \cos^2 \theta_1)^{1/2}} \right] \right. \\ \left. + \operatorname{erf} \left[\frac{\sqrt{2} x_0}{(\omega_0^2 + r_0^2 / \cos^2 \theta_1)^{1/2}} \right] \right\},$$

где U – половинный размах постоянного напряжения на выходе дифференциального усилителя при изменении разности фаз зондирующих лучей на 2π .

5. Результаты и их обсуждение

На рис.5 приведены теоретические и экспериментальная зависимости относительной амплитуды фототермического сигнала \tilde{U}/U от положения точки пересечения греющего и зондирующего пучков света для образца 0206.

Теоретические профили получены при трех различных значениях коэффициента поглощения α . Видно, что наилучшее совпадение с результатами измерений соответствует $\alpha = 0.072 \text{ см}^{-1}$.

Для всех образцов наблюдалось некоторое расхождение экспериментальных точек с теоретическими зависимостями, в основном на крыльях распределения. Это связано с тем, что в теоретическом описании мы считали длину тепловой диффузии много меньшей радиуса греющего пучка, что не совсем верно. Оценить величину наблюдаемого несоответствия можно из расчета площадей под экспериментальной и теоретическими кривыми; различие между этими площадями составляет 1.1 раза. Таким образом, коэффициент поглощения должен быть увеличен в 1.1 раза, что, впрочем, не превышает точности эксперимента ($\pm 20\%$). Уровень шума при измерении соответствует коэффициенту поглощения не более 10^{-2} см^{-1} .

Измеренные коэффициенты оптического поглощения алмазных пластин представлены в табл.2. У трех образцов CVD-алмаза из четырех исследованных коэффициент $\alpha < 0.08 \text{ см}^{-1}$, а его минимальное значение равно 0.057 см^{-1} . Поглощение увеличивается с ростом содержания примеси водорода, что не удивительно, т.к. водород имеет тенденцию проявлять дефекты в алмазе, являясь хорошим индикатором дефектности материала [37]. Отметим, что интегральная (по углам) величина оптического рассеяния на дефектах и границах зерен в по-

Табл.2. Характеристики образцов природного (Т-111) и синтетического (ММ) алмаза, а также четырех образцов CVD-алмаза, исследованных в данной работе.

Образец	Размеры образца (мм)	N_N (10^{18} см $^{-3}$)	N_H (10^{18} см $^{-3}$)	α (см $^{-1}$)	α_t (см $^{-1}$)
0206	8 × 8 × 0.31	0.2	13.5	0.079	0.09 ± 0.05
ВКР-2	8 × 8 × 0.23	0.2	18.0	0.12	0.14 ± 0.05
0905	7 × 3 × 0.45	0.3	11.5	0.06	0.08 ± 0.04
1005	8 × 8 × 0.45	0.2	10.0	0.057	0.08 ± 0.04
ММ	∅3.3 × 0.32	15	–	0.086*	0.2
		–	–	0.345*	–
		32	–	0.53*	0.5
Т-111	4 × 3 × 0.18	6	–	0.086	0.08 ± 0.05

Примечание. Приведены концентрации N примесных атомов азота и водорода и коэффициенты поглощения на $\lambda = 10.6$ мкм, измеренные фототермическим методом (α) и найденные из спектров пропускания (α_t). * Локальные значения в синтетическом монокристалле в трех зонах с различным содержанием примеси азота (оптические спектры пропускания измерялись на участках 1×1 мм).

ликристаллическом CVD-алмазе по данным работы [38] на два порядка выше, чем в монокристаллах, но не превышает 1 %.

В наиболее совершенных монокристаллах алмаза коэффициент поглощения в области 10.6 мкм составляет 0.033–0.036 см $^{-1}$ [7, 8]. Это нижний предел, обусловленный длинноволновым «хвостом» полосы двухфотонного поглощения в диапазоне 3.75–7.5 мкм [6]. Для синтетического монокристалла (образец ММ) коэффициент поглощения в несколько раз больше (0.086–0.53 см $^{-1}$), что связано с повышенным (на два порядка по сравнению с CVD-алмазом) содержанием азота. Различие коэффициентов поглощения в пределах одного образца связано с известным явлением неравномерного распределения атомов примесного азота по секторам роста [39]. Такое распределение приводит к неравномерной окраске кристалла в видимой области спектра (от бесцветной до желтой). Таким образом, продемонстрирована возможность локального зондирования фототермическим методом даже небольших объектов. В данном случае пространственное разрешение составило около 0.8 мм, но оно легко может быть улучшено в несколько раз путем повышения частоты модуляции и уменьшения диаметра греющего пучка.

Данные по поглощению (α_t), полученные из спектров пропускания в области 10.6 мкм, в целом хорошо согласуются с величинами, найденными фототермическим методом, однако погрешность в определении α_t для наиболее прозрачных образцов гораздо выше – порядка 50 %.

Для образца поликристаллического алмаза 0905 измерения коэффициентов теплопроводности вдоль пластины (K_{\parallel}) и по нормали к ней (K_{\perp}) дали $K_{\parallel} = 1820$ Вт/мК и $K_{\perp} = 2280 + 170$ Вт/мК [40], близкие к коэффициентам теплопроводности монокристаллов типа IIa. Анизотропия теплопроводности (около 20 %) обусловлена особенностью структуры кристаллитов, а именно, более высокой частотой рассеяния фононов на границах зерен при распространении фононов поперек колончатых кристаллитов (K_{\parallel}) по сравнению с направлением вдоль колонн (K_{\perp}). Столь большие измеренные коэффициенты теплопроводности подтверждают обоснованность выбора поликристаллического алмаза в качестве материала для силовой оптики ИК диапазона.

6. Выводы

С использованием фазового фототермического метода измерен коэффициент объемного поглощения на длине волны 10.6 мкм в пластинах поликристаллического CVD-алмаза, выращенных в СВЧ плазме, а также в образцах природного и синтетического монокристаллов алмаза. Метод позволяет проводить локальное зондирование с разрешением менее 0.8 мм. Из УФ и ИК спектров пропускания получены данные о содержании примесей (атомов азота и водорода) в образцах, проанализирована их корреляция с измеренными значениями коэффициентов поглощения, которые составляли 0.057–0.53 см $^{-1}$. При коэффициенте теплопроводности 1800–2200 Вт/мК CVD-алмаз высокого качества пригоден для создания выходных окон мощных непрерывных CO $_2$ -лазеров с резко уменьшенным эффектом тепловой линзы.

Авторы благодарят С.В.Воронину за участие в выращивании образцов CVD-алмаза, И.И.Власова за анализ образцов с использованием методов рамановской спектроскопии, Р.А.Хмельницкого и Г.В.Шаронова за предоставление образцов монокристаллов алмаза. Работа поддержана Федеральным Агентством по науке и инновациям РФ, Госконтракт 02.523.12.3010.

- Brierley C.J., Beck C.M., Kennedy G.R., Metcalfe J., Wheatley D. *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 1759 (1999).
- Pickles C.S.J., Madgwick T.D., Sussmann R.S., Wort C.J.H. *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 916 (2000).
- Thumm M. *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1692 (2001).
- Savage J.A., Wort C.J.H., Pickles C.S.J., Sussmann R.S., Sweeney C.G., McClymont M.R., Brandon J.R. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3060**, 144 (1997).
- Kaminskii A.A., Ralchenko V.G., Konov V.I. *Laser Phys. Lett.*, **3**, 171 (2006).
- Thomas M.E. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2286**, 152 (1994).
- Harris K., Herrit G.L., Johnson C.J., Rummel S.P., Scatena D. *Appl. Opt.*, **30**, 5015 (1991).
- Pickles C.S.J., Madgwick T.D., Sussmann R.S., Wort C.J.H. *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 916 (2000).
- Douglas-Hamilton D.H., Hoag E.D., Seitz J.R.M. *J. Opt. Soc. Am.*, **64**, 36 (1974).
- Sussmann R.S., Brandon J.R., Coe S.E., Pickles C.S.J., Sweeney C.G., Wasenczuk A., Wort C.J.H., Dodge C.N. *Industrial Diamond Rev.*, **58**, 69 (1998).
- Dischler B., Wild C. (Eds). *Low-Pressure Synthetic Diamond: Manufacturing and Applications* (Berlin: Springer, 1998).
- Ральченко В., Конов В. *Электроника: Наука, технология, бизнес*, № 4, 58 (2007).
- Masari M., Union P., Scarsbrook G.A., Sussmann R.S., Muys P. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2714**, 177 (1995).
- Woerner E., Wild C., Mueller-Sebert W., Locher R., Koidl P., in: *Diamond Films, 9th CIMTEC'98 – Forum on New Materials, Symp. IV*, P. Vincenzini (Ed.) (Italy, Faenza: Techna Srl, 1999, p. 305).
- Hass M., Davisson J.W., Kleyn P.H., Boyer L.L. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3959 (1974).
- Плотниченко В.Г., Сысоев В.К., Фирсов И.Г. *ЖТФ*, **51**, 1903 (1981).
- Tam A.C. *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 381 (1986).
- Rosenzweig A., in *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1994, Vol. 2, p. 73).
- Бражник П.К., Новиков М.А. *Оптика и спектроскопия*, **70**, 453 (1991).
- Глазов А.Л., Муратиков К.Л. *ЖТФ*, **61** (11), 187 (1991).
- Лукьянов А.Ю., Новиков М.А. *ЖТФ*, **70** (11), 99 (2000).
- Бражник П.К., Новиков М.А., Пушкин А.А. *Оптика и спектроскопия*, **68**, 631 (1990).
- Faubel W., Seidel B.S., Asche H.J. *Opt. Eng.*, **35**, 3555 (1996).
- Francon M., Mallick S. *Polarization Interferometers: Application in*

- Microscopy and Macroscopy* (NY: Acad. Press, 1971).
25. Лукьянов А.Ю., Владыкин Г.Б., Аратскова А.А., Новиков М.А., Яшин Я.И. *ЖФХ*, **71**, 1497 (1997).
 26. Антипов О.Л., Кужелев А.С., Лукьянов А.Ю., Зиновьев А.П. *Квантовая электроника*, **25**, 891 (1998).
 27. Klapshina L.G. et al. *New J. Chem.*, **30**, 616 (2006).
 28. Podesta A., Salerno M., Ralchenko V., Bruzzi M., Sciortino S., Khmel'nitskii R., Milani P. *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 1292 (2006).
 29. Nistor S.V., Stefan M., Ralchenko V., Khomich A., Schoemaker D. *J. Appl. Phys.*, **87**, 8741 (2000).
 30. Clark C.D., Davey S.T. *J. Phys. C.: Sol. State Phys.*, **17**, 1127 (1984).
 31. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamond: a Data Handbook* (Berlin: Springer, 2001).
 32. Kiflawi I., Welbourn C.M., Woods G.S. *Sol. State Commun.*, **85**, 551 (1993).
 33. Плеханов В.И., Лукьянов А.Ю., Новиков М.А. *Письма в ЖТФ*, **18** (2), 57 (1992).
 34. Masseti E., Montecchi M., Da Silva M.P. *Thin Sol. Films*, **234**, 557 (1993).
 35. Лукьянов А.Ю., Погорелко А.А. *ЖТФ*, **72** (5), 72 (2002).
 36. Лукьянов А.Ю., Тюкаев Р.В., Погорелко А.А., Перескоков А.А., Гавришук Е.М. *Оптика и спектроскопия*, **94**, 41 (2003).
 37. Sukhadolau A.V., Ivakin E.V., Ralchenko V.G., Khomich A.V., Vlasov A.V., Popovich A.F. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 589 (2005).
 38. Harris D.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2286**, 218 (1994).
 39. Burns R.C., Cvetkovic V., Dodge C.N., Evans D.J.F., Rooney M.L.T., Spear P.M., Welbourn C.M. *J. Cryst. Growth*, **104**, 257 (1990).
 40. Инюшкин А.В., Ральченко В.Г., Талденков А.Н., Артюхов А.А., и др. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 11, 36 (2007).