ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО. ЛАЗЕРНАЯ ПЛАЗМА

Образование углеродной нанопленки на стекле КУ-1 при отжиге на нем масла излучением KrF-лазера

П.Б.Сергеев, Н.В.Морозов, А.Н.Кириченко

Изучен отжиг в воздухе слоя масла на выходной грани подложек из стекла КУ-1 излучением мощного KrF-лазера с длительностью импульса 80 нс. Обнаружено, что при флюенсах лазерного излучения F свыше 2 Дж/см² на поверхности стекла образуется полимероподобная углеводородная пленка толщиной до 40 нм. При F ≈ 6 Дж/см² и более происходило разрушение поверхности образцов на площадке, размер которой был примерно равен диаметру лазерного пятна (1 см).

Ключевые слова: углеродные нанопленки, излучение KrF-лазера, лазерная плазма, трансформаторное масло.

1. Введение

Создание алмазных покрытий из газовой фазы открыло возможность использования этого уникального по своим физико-химическим характеристикам материала для различных технологических применений [1-4]. При этом были обнаружены уникальные свойства и других углеродных (С) и углеводородных (С:Н) пленок, определяющие их востребованность [2-7]. В связи с этим возникла задача поиска максимально удобных, надежных и продуктивных способов создания соответствующих покрытий на различных материалах, решение которой и сейчас является приоритетным научным направлением.

При использовании С- и С:Н-пленок в качестве просветляющих или защитных покрытий в солнечных батареях, в качестве люминофоров в детекторах УФ, ВУФ и рентгеновского излучения или в качестве ориентирующих слоев в жидких кристаллах, да и во многих других случаях, требуется нанесение этих пленок на большие площади (свыше 1 см²) поверхности прозрачных оптических материалов (OM) [2–7]. Для решения таких задач перспективной является схема, реализованная в [8,9], где для синтеза С:Н-нанопленки использовался лазер, излучение которого подводилось к границе раздела ароматической жидкости и прозрачного диэлектрика через диэлектрик.

В указанной схеме при слабом поглощении лазерного излучения (ЛИ) в прозрачной подложке и сильном поглощении в жидкости практически всю энергию лазерного импульса можно потратить на создание плазмы вблизи поверхности подложки, на которую и будут осаждаться углеводородные радикалы из плазменного слоя, – такова логика данного способа создания С:Н-пленок. По сути, это один из вариантов реализации идеи использования

Поступила в редакцию 27 октября 2017 г., после доработки – 11 декабря 2017 г.

лазерной плазмы для синтеза пленок. Авторы [8,9] доказали, что он работоспособен.

Однако имеются и нюансы: при многоимпульсном синтезе С:Н-пленки по такой схеме возникающее в ней поглощение ЛИ приводит к прекращению роста ее толщины с ростом числа импульсов. Усиливается также абляционное повреждение поверхности подложки [9]. Таким образом, схема эффективна в режиме облучения одним или очень малым числом импульсов ЛИ, когда толщины образующихся пленок находятся в нанообласти. Но при нынешнем обоснованно повышенном интересе к нанопленкам и такой вариант их синтеза может оказаться перспективным, что указывает на необходимость и актуальность исследования его возможностей с помощью различных лазерных источников. Примечательно, что такая же схема, но с использованием фемтосекундного ИК лазера и газовых сред на границе со стеклами и кристаллами применялась совсем недавно в [10].

Создание углеродных пленок на большой площади поверхности ОМ обуславливает необходимость использования лазеров с большими энергиями импульса. Лазерная обработка больших площадей путем пошагового сканирования поверхности в случае работы при малых энергиях ЛИ в импульсе, но при больших частотах их следования, оказывается менее эффективной. Это выяснилось при производстве жидкокристаллических дисплеев с использованием электроразрядных XeCl-лазеров и стимулировало создание технологических лазеров данного типа с энергиями импульса ~1 Дж [11, 12].

Эксимерные лазеры на KrF * (λ = 248 нм), ArF * (193 нм) и XeCl* (308 нм) могут эффективно генерировать ЛИ с энергией от 10 Дж и выше при накачке электронным пучком [13, 14]. Такие установки могут работать с частотами следования до нескольких герц [14], что обеспечивает возможность их технологического использования в рассматриваемой схеме. Единичные эксимерные электронно-пучковые лазеры (ЭПЛ) пока не вышли за пределы лабораторий: они достаточно крупные, дорогостоящие и радиационно-опасные. Вследствие этого очень мало изучены возможности их технологического применения. Поэтому для дальнейшего успешного развития данного типа лазеров важнейшей задачей является поиск перспективных

П.Б.Сергеев, Н.В.Морозов. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: psergeev@sci.lebedev.ru

А.Н.Кириченко. Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Центральная, 7а

вариантов их использования. Создание нанопленок на ОМ может быть одним из таких вариантов.

Цель настоящей работы – исследование возможностей создания углеродных нанопленок площадью ~1 см² на стекле КУ-1 с помощью излучения КгF-ЭПЛ при подводе ЛИ к границе стекло – углеводородная жидкость через стекло. Источником ЛИ на λ = 248 нм с энергией импульсов ~10 Дж при их длительностьи 80 нс служила электронно-пучковая лазерная установка ЭЛА [13]. Ранее она использовалась для изучения отжига поверхности кремниевых пластин и для имплантации в них мышьяка на площади до 2 см² [15–19].

Кварцевое стекло КУ-1 доступно, дешево, имеет высокие прочностные характеристики и широко используется для изготовления проходной оптики УФ лазеров. Поэтому оно и было выбрано для экспериментов. Не последнюю роль сыграла и хорошая изученность спектров наведенного поглощения стекла КУ-1 [20,21], обеспечивавшая легкость разделения поглощения образующихся на его поверхности пленок и поглощения подложек. В этих опытах, первые результаты которых были представлены в [22], оперативный контроль характеристик получаемых пленок проводился именно на основе спектральных измерений.

2. Техника эксперимента

Излучение KrF-лазера с длиной волны $\lambda = 248$ нм генерировалось на электронно-пучковой лазерной установке ЭЛА [13]. В ее лазерной камере находилась газовая смесь из F₂ (4 Top) и Kr: Ar=1:10 при давлении 1.5 атм. При таком давлении на установке получается максимально однородное распределение плотности энергии излучения KrF-лазера по всему сечению выходного окна диаметром 5 см [13]. Резонатор лазера состоял из заднего вогнутого зеркала с радиусом кривизны 20 м и отражением 97% на $\lambda = 248$ нм и плоского выходного зеркала с отражением 25%. Прозрачность резонатора была оптимальной, что обеспечивало энергию генерации до 8 Дж при длительности импульса $\tau = 80$ нс. Форма импульса была близка к прямоугольной с длительностью переднего фронта не более 10 нс [13]. Расходимость ЛИ в этих условиях составляла 10⁻² рад.

Образцы первой партии были сделаны из кварцевого стекла КУ-1 и имели диаметр 13 мм и толщину 3.2 мм. Они были отполированы по третьему классу чистоты. Диаметр кварцевых образцов второй партии составлял 20 мм при их толщине 6 мм, а поверхности образцов имели второй класс чистоты. При представлении результатов образцы из первой партии будут обозначаться цифрой (рабочий номер образца), а из второй – буквой М и цифрой.

Углеводородной жидкостью, граничившей с выходной поверхностью кварцевых пластин, служило трансформаторное масло (ТМ). Согласно [23] все ТМ – это минеральные масла высокой чистоты с низкой вязкостью. Они состоят из смеси полициклических ароматических и нафтеновых углеводородов с массой молекул $M \approx 230-330$. ТМ не токсично, в отличие от использованных в [8,9] толуола и бензола. На рис.1 представлены спектры оптической плотности (OD), полученные для кюветы с ТМ толщиной t = 1 см, а также для кварцевой подложки из КУ-1 с масляным слоем. Приведенные измерения показали, что в области от 600 до 1100 нм коэффициент поглощения



Рис.1. Зависимости OD(λ) для кюветы с TM толщиной 1 см (1) и для кварцевой подложки со слоем TM толщиной ~10 мкм (2). Толщина слоя оценивалась по значениям OD на λ = 400 нм (вертикальная штриховая линия).

ТМ ($\alpha = OD/t$) не превышает 0.1 см⁻¹. На $\lambda = 400$ нм коэффициент $\alpha \approx 7$ см⁻¹ и быстро увеличивается с уменьшением λ . Для масляного слоя величина OD на $\lambda = 400$ нм позволила оценить его толщину в ~10 мкм. Это дало возможность оценить поглощение TM и на $\lambda = 248$ нм: $\alpha (248 \text{ нм}) \ge 10^4 \text{ см}^{-1}$. Такое большое поглощение TM на лазерной длине волны позволило упростить схему опытов из работ [8,9] за счет отказа от кюветы с жидкостью и ограничиться масляным слоем, который и отжигался излучением KrF-лазера. Данное «упрощение» было вынужденным, т. к. в экспериментах с ячейкой, заполненной маслом, кварцевые окна разрушались уже при плотностях энергии ЛИ (далее флюенс *F*) ~2 Дж/см².

Схема экспериментов по лазерному отжигу масляного слоя на стеклянных подложках выглядела следующим образом. Излучение от установки ЭЛА с диаметром лазерного пучка 5 см фокусировалось плоско-выпуклой линзой с фокусным расстоянием 40 см. Излучение, отраженное от выходной выпуклой грани линзы, фокусировалось на калориметр ВЧД-2 [13], который измерял энергию ЛИ в каждом импульсе. За фокусом линзы в области изображения окна лазера поперечное сечение лазерного пучка было равно 10 мм. Здесь и размещались образцы. Неоднородность флюенса в пятне облучения не превышала 10%. На расстоянии 1 м от линзы находился второй калориметр – БКДМ [13]. По его показаниям в отсутствие образцов в тракте проводилась калибровка первого калориметра, что позволяло при установке образцов определять их пропускание. В этих экспериментах максимальные значения флюенса *F* достигали 8 Дж/см², а интенсивности $(I_{\rm I}) - 100 \text{ MBt/cm}^2$.

Слой ТМ наносился на поверхности образцов смоченной в масле ватной палочкой. Затем образец устанавливался вертикально и находился в этом положении до облучения в течение ~5 мин при удалении наплывов масла снизу. Спектр ОD именно такой пленки показан на рис.1. Еще раз отметим, что слой ТМ находится на выходной по отношению к направлению распространения ЛИ стороне образцов. Это препятствует искажениям заданной однородности флюенса в области взаимодействия ЛИ с ТМ и почти полностью устраняет его потери. Даже с учетом наводимого ВУФ излучением плазмы короткоживущего поглощения ЛИ на $\lambda = 248$ нм в стекле КУ-1 эти потери не превышают 5%, что можно оценить по результатам работ [24, 25].

Оптические методы часто используются для мониторинга свойств углеродных нанопленок [6,26]. Наличие доступа к спектрофотометрам Hitachi U-3900 и Genesys-2 обусловило то, что оперативным методом определения последствий лазерного отжига ТМ на кварцевых образцах стало измерение их пропускания. Спектральная область измерений для Hitachi U-3900 составляет 190-800 нм, а для Genesys-2 - 200-1100 нм. Приборы различались и сечениями зондирующих световых пучков на образцах: для первого оно было равно 5×5 мм, для второго -5×10 мм. Спектры пропускания образцов для обоих спектрофотометров регистрировались в цифровом формате с шагом 1 нм до (T_0) и после $(T(\lambda))$ лазерного облучения. Затем по этим данным строился спектр наведенной в соответствующем процессе оптической плотности OD = $\ln(T_0/T)$. Так же были получены и спектры OD на рис.1, только здесь T_0 – пропускание кюветы или подложки без масла, а T - cмаслом.

Почти для всех образцов структура поверхностей изучалась под оптическим микроскопом с увеличением до 160[×] до и после отжига масляного слоя излучением KrFлазера. Для ряда образцов эти поверхности исследовались методом комбинационного рассеяния света (КРС) при возбуждении лазерным излучением на длине волны 532 нм с помощью спектрофотометра (inVia Raman Microscope Renishaw, Великобритания).

3. Результаты по углеродным пленкам и их обсуждение

В экспериментах по отжигу TM излучением KrF-лазера изменялась плотность энергии ЛИ, а также число лазерных импульсов, воздействующих на образец с вновь наносимым масляным слоем. Менялось и число так называемых чистящих лазерных импульсов, облучающих кварцевые пластины после отжига на них TM. Выяснение роли всех этих параметров в изучаемом процессе потребовало облучения в разных режимах более 100 стеклянных подложек и их исследования на указанном выше оборудовании.

На рис.2 представлены спектры OD ряда кварцевых образцов, а также одной лейкосапфировой подложки после отжига на них слоя TM одним импульсом излучения KrF-лазера при разных флюенсах. Эти спектры можно разделить на три типа. Первый наблюдается в области низких значений F, когда величина OD даже вблизи коротковолновой границы измерений (~200 нм) не превышает 0.04. Пример – спектры образцов M13 и M18 на рис.2. Верхняя граница F для образцов с такими спектра-



Рис.2. Зависимости OD(λ) для C:H-пленок на различных образцах. Цифры в скобках после номера образца – флюенс излучения KrF-лазера (в Дж/см²), при котором отжигался слой TM.

П.Б.Сергеев, Н.В.Морозов, А.Н.Кириченко

ми ($F_{\rm m}$) лежит вблизи 2 Дж/см². Изменения в структуре облученной поверхности этих образцов в оптическом микроскопе не видны. По-видимому, при данном режиме отжига ТМ его слой под действием ЛИ частично испаряется и сносится образованной газовой прослойкой.

Второй тип спектров характеризуется резким пиком поглощения в области 190–200 нм, как у образца 41 (2.0) на рис.2. Такие спектры были у пластин, на которых слой ТМ отжигался при флюенсах ЛИ, превышающих F_m на 1 Дж и менее. У этих образцов, как и у всех прочих при $F > F_m$, под микроскопом уже наблюдались следы плавления поверхности. Поэтому величину $F_m \approx 2$ Дж/см² можно считать порогом плавления поверхности образцов из стекла КУ-1 при отжиге на них слоя ТМ излучением KrF-лазера с $\tau = 80$ нс.

Спектральная зависимость оптической плотности для спектров второго типа хорошо описывается функцией, пропорциональной λ^{-4} . Это указывает на связь потерь с рассеянием коротковолнового излучения на растущих мелкомасштабных неоднородностях облученной поверхности. Вероятно, у кварцевых пластин со слоем масла, как и у кремниевых пластин, при облучении KrF-лазером на площади ~1 см² происходят схожие процессы плавления поверхности. На поверхности кремния после импульсов ЛИ вначале появлялись редкие точки проплава с характерной «замороженной» кольцевой структурой вблизи этих точек [18, 19]. С ростом F число таких точек и площадь кольцевых структур вокруг них возрастали. Затем начиналось перекрытие поверхностных волн от разных точек и наблюдался проплав всей поверхности, покрывавшейся волнистой структурой [18, 19]. Поэтому в случае больших сечений лазерного пятна на облучаемых образцах целесообразно введение понятий «порог плавления всей поверхности» ($F_{\rm s}$) и «область плавления» (ΔF = $F_{\rm s}-F_{\rm m}$). Они точнее отражают рассматриваемый процесс плавления больших поверхностей, начинающийся и развивающийся на их различных дефектах. При отжиге KrFлазером слоя масла на кварцевых образцах $\Delta F \approx 1 \, \text{Дж/см}^2$ при $F_{\rm s} \approx 3$ Дж/см².

И наконец, третий тип спектров на рис.2 характеризуется плавным, но быстро нарастающим с уменьшением длины волны от ~500 до 190 нм поглощением, как и у образцов при флюенсах более 3 Дж/см². Это поглощение обусловлено образованием углеводородной С:Н-пленки на поверхности стекла [22]. О вкладах в данные спектры от кварцевой подложки и от остаточных следов масла будет сказано ниже.

Для образцов со спектрами третьего типа (рис.2) заметен рост поглощения с ростом флюенса ЛИ. Для уточнения этого факта результаты для всех образцов, на которых ТМ отжигалось одним импульсом KrF-лазера, были собраны на одном рисунке в виде зависимостей OD(250 нм) от F (рис.3). При этом результаты для образцов с первым и вторым типами спектров поглощения, для которых OD(250 нм) ≤ 0.03 , были отброшены. Сплошная линия на рис.3 – линейная аппроксимация, построенная по всей совокупности точек. Она указывает на наличие порогового значения флюенса, после которого начинается рост OD(250 нм), соответствующего примерно середине области плавления. Эта линия, как будет показано далее, отражает процесс роста толщины C:H-пленок с увеличением F.

На рис.4 приведены результаты по многоимпульсному воздействию ЛИ на вновь наносимые на образец пос-



Рис.3. Экспериментально измеренные OD(250 нм) для C:H-пленок, полученных при отжиге TM одним лазерным импульсом с соответствующим флюенсом F на кварцевых образцах первой (\Box) и второй (\diamond) партий, а также на лейкосапфировых пластинах (\times). Сплошная линия – линейная аппроксимация по всем экспериментальным точкам.

ле каждого импульса пленки TM [22]. Образец с рабочим номером 26 облучался одним импульсом с $F = 4.9 \ \text{Дж/см}^2$, образец 27 – двумя импульсами с $F \approx 4.3 \ \text{Дж/см}^2$, образец 28 – четырьмя импульсами с $F \approx 3.5 \ \text{Дж/см}^2$. На образец 30 воздействовало десять импульсов со средним флюенсом $F = 3.5 \ \text{Дж/см}^2$. Из рис.4 видно, что с ростом числа импульсов, воздействующих на масляную пленку, происходит уменьшение OD по всему спектру. Это указывает на уменьшение толщины первичных пленок на стекле (получаемых после отжига TM) с ростом числа воздействующих лазерных импульсов. Исходя из темпа уменьшения толщины пленок от образца к образцу с ростом числа импульсов, можно говорить о тенденции выхода толщины на стационарный уровень, что совпадает с результатами работы [9].

Тонкие кривые на рис.4 соответствуют результатам, полученным на спектрофотометре Genesys-2 для тех же образцов. Видно, что для 26-го образца OD меньше, чем при измерениях на Hitachi U-3900, примерно в 1.4 раза. Для 27-го образца спектры практически совпали. Оптические плотности 28-го и 30-го образцов, измеренные на Genesys-2, были примерно на 20% больше (на рис.4 они не представлены). Из-за различий сечений зондирующих световых пучков для этих приборов выявленные с их помощью различия в OD для одинаковых образцов обусловлены неоднородностями толщины С-пленок. Эти неоднородности определяют погрешность измерения OD, равную ~20%. Отметим, что максимальная однородность толщи-



Рис.4. Зависимости OD(λ) для C: H-пленок на различных образцах. Спектры, полученные на спектрофотометре Hitachi U-3900, обозначены цифрой (номер образца), а на Genesys-2 – цифрой со звездочкой.

ны первичных пленок на кварцевых образцах получается при отжиге слоев TM двумя импульсами KrF-лазера.

Первой проверкой физических свойств полученных пленок стал их прогрев на воздухе в чашках Петри при температуре 480°С в течение часа. Разность оптических плотностей образцов в области $\lambda > 400$ нм до и после прогрева (ΔOD) составляла ± 0.02 , что близко к погрешности определения этой величины. В области $\lambda \approx 200$ нм наблюдалось увеличение ∆OD до 0.04-0.06. Структура разностных спектров показывает, что иногда величина ΔOD связана с отжигом наведенного поглощения в стекле (отжиг Е-центров и немостиковых атомов кислорода [20, 21]) или с отжигом остаточного слоя масла толщиной ~10 нм. Поэтому величину $\Delta OD \approx 0.05$ можно считать методической ошибкой определения OD в области $\lambda = 200$ нм для образующихся на стекле нанопленок. С учетом данных замечаний получаем, что прогрев в течение часа кварцевых образцов с первичными пленками при температуре ~500 °С практически не сказывается на их оптических характеристиках. Такая термическая стойкость на воздухе - характерная черта С- и С: Н-пленок [2-6].

При лазерной чистке кварцевых образцов после отжига на них ТМ проявились и другие свойства образовавшихся пленок. У образцов, чьи спектры OD представлены на рис.2 и 4, пропускание на $\lambda = 250$ нм выше 60%, а OD(250 нм) < 0.4. Однако для первого чистящего импульса KrF-лазера при F > 1 Дж/см² у образцов с третьим типом спектров OD интегральное за импульс пропускание ЛИ составляло менее 10%, что соответствует OD(250 нм) > 2.2! Это свидетельствует о сильном нелинейном поглощении излучения KrF-лазера в данном процессе уже при интенсивностях $I_{\rm L}$ от ~10 MBt/см² и выше. Чем оно обусловлено – вопрос открытый.

При последующих чистящих импульсах ЛИ пропускание образцов увеличивается, приближаясь к пропусканию чистой подложки при воздействии четвертого или пятого импульса. При этом скорость изменения характеристик пленок на стадии чистки импульсов зависела и от их предшествующего числа, и от флюенса ЛИ. Эти зависимости – многопараметрические. Поэтому их изучение, требующее больших затрат времени, имеет смысл отложить до появления конкретных практических задач. Тем более, что опыт модификации С:Н-пленок излучением KrFлазера при их прямом многоимпульсном облучении уже имеется [2, 27, 28].

Представленные на рис.2 и 4 спектры $OD(\lambda)$ третьего типа во всей области измерений, от 190 до 1000 нм, наилучшим образом описываются функцией следующего вида:

$$OD(\lambda) = OD_0 \exp[B(\lambda_0 - \lambda)].$$
(1)

Здесь OD₀ – значение OD на длине волны $\lambda_0 = 250$ нм. Значения коэффициентов *B* для разных спектров варьировались в диапазоне 0.012 ± 0.002 нм⁻¹. Отметим, что спектр OD(λ) образца 30 при *B* = 0.012 нм⁻¹ практически совпадал со спектром С-пленки, нанесенной на кварцевый образец при облучении KrF-лазером графитовой пластинки вместо ТМ. При том же коэффициенте *B* формула (1) хорошо описывала и спектры пленок на двух сапфировых подложках, один из которых показан на рис.2. Такая близость спектров поглощения разных образцов говорит об идентичности оптических переходов в УФ области спектра, определяющих основное поглощение в синтезированных пленках. Спектры ОD позволяют оценить толщины соответствующих пленок, если известен их коэффициент поглощения. Согласно работам [2, 5, 6, 26] и приводимым в них ссылках, коэффициент поглощения различных углеродных и углеводородных пленок (α) на $\lambda = 250$ нм варьируется от ~5 × 10⁴ до ~2 × 10⁵ см⁻¹. С точностью до 2 можно считать этот коэффициент равным 10⁵ см⁻¹. Тогда, используя данные по OD(250 нм) образцов, приведенные на рис.2 и 4, получаем, что толщины их пленок не превышают 40 нм (образец 26). При многоимпульсном отжиге масляных слоев, исходя из данных рис.4, толщины образующихся нанопленок на стекле стабилизируются на уров-

не ~10 нм (образец 30). Предположение о том, что у синтезированных нанопленок α (250 нм) = 10⁵ см⁻¹, позволяет оценить еще один их параметр – ширину так называемой оптической запрещенной зоны (optical gap) E_{04} , определяемую по энергии зондирующих квантов света, при которой коэффициент поглощения пленок равен 10⁴ см⁻¹ [6,26]. Для этого преобразуем экспериментальные спектры OD(λ) в спектры OD(E), где $E = ch/\lambda$ – энергия кванта света с длиной волны λ , c – скорость света, h – постоянная Планка. Затем построим спектры α (E) (в см⁻¹) по формуле

$$\alpha(E) = 10^5 \operatorname{OD}(E) / \operatorname{OD}(5 \operatorname{\mathfrak{s}B}), \tag{2}$$

где учтено, что энергия кванта на $\lambda = 250$ нм равна 5 эВ. На рис.5 представлены полученные таким образом спектры поглощения 15 разных образцов с пленками, а также усредненная зависимость, построенная с использованием выражения (1). Она демонстрирует точность описания формулой (1) реальных спектров OD при разных *E* и λ .

Из рис.5 видно, что для основной группы спектров $\alpha(E)$ величина E_{04} лежит в области 2.5–3 эВ. Лишь для двух образцов, 27 и 28, она близка к 2 эВ. Среднее значение $E_{04}(\langle E_{04} \rangle)$ по всем образцам, облучавшимся ЛИ в разных режимах, составляет 2.7 эВ. Для образцов, на которых ТМ отжигалось одним импульсом ЛИ, величина $\langle E_{04} \rangle = 2.8$ эВ. Отметим, что увеличение или уменьшение величины α (250 нм) = 10⁵ см⁻¹ в два раза приводит соответственно к уменьшению на 0.3 эВ или к увеличению на 0.4 эВ величины $\langle E_{04} \rangle$. Это говорит о том, что погрешность определения E_{04} для нанопленок по использованной методике не превышает 15%. Значимость величины E_{04} заключается в возможности на ее основе судить и о



Рис.5. Зависимости коэффициента поглощения С:Н-пленок на различных образцах от энергии фотонов зондирующего света *E* в предположении, что у всех этих пленок α (5 эВ) = 10^5 см⁻¹. Жирная кривая – усредненная зависимость, построенная по формуле (1).

других характеристиках нанопленок, в частности о содержании водорода [6, 26, 29–31].

Изучение синтезированных нанопленок на рамановском спектрофотометре позволило уточнить их состав. При этом были использованы результаты многих оригинальных работ и обзоров, например [6, 29–31], в которых излагаются и физические основы, и опыт применения данных приборов при изучении различных С- и С:Н-нанопленок. Эти работы позволяют нам не вдаваться в детали рамановской спектроскопии углеродных нанопленок, а перейти к изложению значимых результатов.

На рис.6 представлен ряд типичных спектров КРС для кварцевых образцов с нанопленками. КРС-спектры образцов 26, 27, 28 и 30 имели схожий вид. Для этих бесструктурных спектров интенсивность сигнала почти линейно растет с ростом сдвига частот КРС (ΔE). Особенностью данных спектров было отсутствие сигнала от кварцевой подложки. Такой же спектр был и у пленки на лейкосапфировой подложке, хотя в нем и видны характерные для кристалла Al₂O₃ линии на частотах 650 и 750 см⁻¹. Сильная флуоресценция, маскирующая характеристический сигнал КРС при использовании ЛИ видимого диапазона в качестве зондирующего, – отличительная черта спектров полимероподобных углеводородных пленок (PLCH по классификации [6, 29–31]).

Для ряда других образцов, на которых нанопленки синтезировались практически при таких же *F*, как и для образцов 26 и 28, в спектрах КРС наблюдались и полосы, принадлежащие кварцевой подложке (структуры в области $\Delta E < 1300 \text{ см}^{-1}$ [32]), и характеристические полосы углерода в областях 1580 см⁻¹ (G-полоса) и 1340 см⁻¹ (Dполоса). Связь интенсивностей и полуширин полос D и G с характеристиками углеродных нанопленок подробно описана в [6, 29–31]. На рис.6 полосы D и G разной интенсивности видны на нижних пяти спектрах.

Нанопленка на образце М11 была получена после одного импульса ЛИ с F = 4.1 Дж/см² и, согласно рис.2 и 4, его OD(250 нм) почти совпадает с OD образца 28, а значит близки и толщины пленок. Однако спектры КРС для них различаются: в спектре М11 заметно присутствие G-полосы с максимумом на частоте 1600 см⁻¹. Это различие можно связать с вариациями количества водорода ([H]) в С: Н-пленках: бесструктурные спектры КРС наблюдаются для PLCH-пленок с [H] > 45% (от числа всех атомов), а G-полосы проявляются для пленок с [H] $\leq 45\%$ [30, 31]. В этих же работах отмечается, что наклон *m* люминесцентного фона в КРС-спектрах C: Н-пленок в области $\Delta E \approx 1000-1800$ см⁻¹ ($m = \Delta I/\Delta(\Delta E)$, где I – интенсивность сигнала КРС) связан с [H]. Из рис.6 видно, что наклон спек-



Рис.6. КРС-спектры различных образцов с пленками.

тров Al₂O₃, образцов 28 и M11 практически одинаков. Следовательно, в углеводородных пленках на данных образцах концентрации водорода примерно совпадают и находятся вблизи границы появления G-полосы, т.е. составляют около 45%.

Результаты работ [30, 31] дают возможность оценить количество H в пленках по величине E_{04} . Для группы образцов с одноимпульсным отжигом TM такие оценки дают значение 35% для основного варианта с $\alpha(250 \text{ нм}) = 10^5 \text{ см}^{-1}$ и 40%, если $\alpha(250 \text{ нм})$ вдвое меньше. Видно, что последняя величина (40%) позволяет согласовать значения [H], полученные на основе разных методов, в предположении, что погрешность их определения составляет ± 5%. Таким образом, практически все C:H-нанопленки, синтезированные на кварцевых образцах в режиме одноимпульсного отжига TM, имеют [H] $\approx 40\% \pm 5\%$. Согласно [6, 29–31] такие нанопленки относятся к классу полимероподобных.

На образце М73 нанопленка получена после двух импульсов излучения КгF-лазера с флюенсами 4.7 и 4.3 Дж/см². Ее толщина равна 12 нм. На КРС-спектре этой пленки (рис.6) четко видны и спектры кварцевой подложки, и углеродные D- и G-полосы с максимумами на частотах 1330 и 1600 см⁻¹. По величине m/I(G) = 7 мкм, где I(G) – интенсивность в максимуме G-полосы, можно оценить значение [H] в 36% [31]. Оценка по параметру $E_{04} = 2.95$ эВ дает практически такое же значение – 38%.

С:Н-пленка на образце 27 также получена после двукратного отжига слоя ТМ при почти таких же флюенсах, как и в случае образца М73. Но ее толщина равна 23 нм, что почти вдвое больше, чем у пленки на образце М73. Кроме того, как отмечалось выше, КРС-спектры образцов 27 и 28 схожи, что говорит о содержании водорода в них на уровне 45%. Оценка же [Н] по величине $E_{04} = 2-2.5$ эВ для образца 27 составляет всего лишь 25%-30%. В чем причина?

Анализ условий проведения экспериментов показал, что причина различий параметров С: Н-пленок на образцах 27 и М73 кроется в различиях толщин отжигаемых на них слоев масла. На первом этапе, когда облучались и образцы с номерами от 1 до 30 включительно, каждый слой ТМ наносился описанным ранее способом. На более поздних этапах проверялись разные способы нанесения слоев масла с толщиной, меньшей обычной (10 мкм). Так, на образце М73 перед вторым импульсом ЛИ слой ТМ получался путем размазывания сухой ватной палочкой небольшого количества масла, оставшегося на необлученной поверхности образца после первого импульса. Этот слой был существенно тоньше, чем второй слой у 27-го образца. Аналогичные различия выявлены и для других пар образцов с разными пленками, полученными при близких режимах лазерного облучения. Отсюда следует, что для достижения стабильных параметров синтезируемых по рассматриваемой методике С: Н-нанопленок нужна стабильность и лазерных параметров, и толщины отжигаемых слоев ТМ.

Значительные расхождения величин [H] для C: H-пленки на образце 27, полученных на основе спектра КРС и значения E_{04} , могут быть связаны с ее неоднородностью по толщине и возможным наличием следов масла на поверхности. Присутствие следов ТМ на образцах в виде пленки толщиной ~10 нм отмечалось в экспериментах по их термическому отжигу. Такой тонкий масляный покров может сильно искажать КРС-спектр C:H-пленки за счет

4 Квантовая электроника, т. 48, № 2

повышения люминесцентного фона. В спектры OD, как уже отмечалось, вклад фона составлял до 0.06 лишь в области $\lambda < 230$ нм. На поглощение же нанопленок в области $\lambda > 250$ нм, где и определяется E_{04} , такие тонкие слои масла не влияют.

Разумно отжигать возможные следы масла на синтезированных нанопленках чистящими импульсами ЛИ. Это удобно делать с использованием основной схемы подвода излучения – через подложку. Проверка последствий такого облучения образцов показала, что в первичных нанопленках, синтезированных за один импульс, после чистящего импульса с флюенсом ~1 Дж/см² наблюдалось снижение E_{04} в среднем на 0.2 эВ. Этот сдвиг указывает на уменьшение [H] в пленках примерно на 2% [30,31], что подтверждается и спектрами КРС. При этом OD(250 нм) образцов изменялось хаотически в пределах погрешности измерения, что свидетельствует о малых изменениях толщины С: H-нанопленок.

Отметим еще один важный нюанс, обнаруженный при изучении лазерной чистки образцов. Пленка С:Н на образце М72, КРС-спектр которого показан на рис.6, получена после воздействия двух импульсов ЛИ с F = 4.2 и 4 Дж/см², а затем одного чистящего импульса с F = 4 Дж/см². Толщина пленки равна 9 нм, а $E_{04} = 2.8$ эВ, что соответствует [H] = 35%. Это несколько меньше, чем для образца М73, не подвергавшегося чистке. Тем самым еще раз подтверждается факт уменьшения [H] при лазерной чистке пленок, но тут возникает противоречие. КРС-спектры образцов М72 и М73 имеют явное различие: для М72 наблюдается более крутой люминесцентный фон. Согласно [30, 31] это говорит о большем содержании [H] именно для образца М72. Откуда же такое противоречие?

Сравнение спектров ОD этих двух образцов показало наличие в спектре M72 сильных полос поглощения, характерных для основных дефектов кварцевого стекла: немостиковых атомов кислорода и Е-центров. Может в них причина? Проверка методом КРС образцов КУ-1 с большим содержанием основных дефектов, наработанных под действием электронного пучка [33], действительно выявила в их спектрах нелинейно нарастающий люминесцентный фон в области $\Delta E > 1000 \text{ см}^{-1}$, как и в случае образца M72. По-видимому, при первом чистящем импульсе с большим $F (\sim 4 \, Дж/см^2)$ в кварцевой подложке нарабатывается много собственных дефектов. В этом случае использование наклона *m* люминесцентного фона в спектрах КРС для оценок величины [H] в С: H-пленках [30, 31] на кварцевых стеклах становится невозможным.

Последствия многоимпульсного режима лазерной чистки демонстрирует КРС-спектр образца 14 на рис.6. Пленка С: Н на нем толщиной 9 нм получена после воздействия трех импульсов ЛИ с $F \approx 3 \, \text{Дж/см}^2$ на вновь наносимые слои ТМ и еще трех чистящих импульсов с $F \approx 4 \, \text{Дж/см}^2$. Здесь в области $\Delta E < 1300 \text{ см}^{-1}$ доминирует стандартный КРС-спектр стекла КУ-1. В области более высоких ΔE заметен и нелинейный фон, но он менее интенсивен, чем для образца М72, что связано, по-видимому, с лазерным отжигом основных дефектов стекла [20, 21, 34] вторым и третьим чистящими импульсами. О наличии С: Н-пленки на образце 14 в спектре КРС свидетельствуют углеродная G-полоса на частоте 1600 см⁻¹, слабые следы полосы D вблизи 1350 см⁻¹, а также полоса в области 2900 см⁻¹. Для этой пленки $E_{04} = 2$ эВ. Отсюда согласно [30, 31] получаем, что для нее [H] $\approx 25\%$, но эта величина находится на границе применимости метода ее оценки.

Нанопленка на образце М75, КРС-спектр которого также показан на рис.6, получена при лазерном облучении графитовой пластинки (вместо ТМ), и водорода в ней нет. Ее толщина равна 10 нм, а $E_{04} = 2$ эВ, как и для образца 14. Исходя из последнего параметра, количество водорода в этих пленках одинаково. Данное сравнение показывает точность оценки величины [H] для С:H-нанопленок на кварцевом стекле по методике работ [30,31] при [H] $\approx 25\%$. С учетом этих замечаний получаем, что при использовании чистящих импульсов ЛИ можно уменьшать величину [H] в синтезированных С:H-нанопленках от исходных $\sim 40\%$ до менее чем 25%.

Отметим еще ряд особенностей КРС-спектров синтезированных С: Н-нанопленок. Для всех образцов, в спектрах которых наблюдались G-полосы углерода, как и в пяти нижних спектрах на рис.6, максимумы этих полос находились в узкой области частот 1600 ± 4 см⁻¹. Их ширины на полувысоте лежали также в достаточно узком диапазоне -75 ± 15 см⁻¹. Максимумы наблюдавшихся Dполос находились в диапазоне 1340 ± 10 см⁻¹, а их ширины варьировались в пределах 50-90 см⁻¹. Отношение интенсивностей в максимумах D- и G-полос изменялось в пределах ~0.5-1.

Положение максимума G-полосы для C:H-нанопленок вблизи 1600 см⁻¹, их относительно малая ширина, а также наличие D-полосы со сравнимой интенсивностью указывают на то, что в этих пленках атомы углерода с sp²-гибридизацией находятся в многоядерных ароматических углеводородных кластерах (polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)) [35–37]. Число шестиугольных колец из атомов углерода в таких кластерах ($N \approx 9$) можно оценить на основе работ [6, 30, 31, 35–37], исходя из $E_{04} = 2.7$ эВ. Размер таких кристаллитов составляет ~1 нм [6, 36, 37]. После воздействия однократных чистящих импульсов параметры кристаллитов практически не меняются. Стоит отметить, что C:H-пленки на основе PAH сейчас интенсивно изучаются с целью применения их в качестве различных антифрикционных покрытий [6, 35–37].

Отметим еще один важный факт. Все процессы синтеза и отжига С: Н-нанопленок лазерным излучением проводились на воздухе. Несмотря на это, следов присутствия хотя бы азота в этих пленках в спектрах КРС не наблюдалось. Следовательно, воздух не является помехой для синтеза С: Н-нанопленок на поверхности оптических материалов путем отжига масла излучением мощного KrF-ЭПЛ при площади облучаемой поверхности ~1 см².

4. Лазерное разрушение кварцевых образцов

Как уже отмечалось, переход от схемы с использованием кюветы, описанной в [8,9], к схеме с использованием слоя ТМ на выходной поверхности кварцевых подложек был вынужденной мерой из-за разрушения окошек кюветы диаметром 13 мм при флюенсах ЛИ около 2 Дж/см² и размере лазерного пятна 1 см. Также разрушались и более крупные подложки второй партии, если в них имелись механические напряжения, связанные с жестким креплением. Необходимость снижения до минимума внутренних напряжений в подложках и привела к основному варианту их лазерного облучения как практически свободно стоящих образцов.

В этом варианте порог лазерного повреждения использованных кварцевых подложек снижался с ростом коэффициента поглощения слоя на его выходной поверх-



Рис.7. Фотографии входной поверхности поврежденных образцов первой партии с номерами 12, 15, 25 и 24.

ности и ростом поверхностной плотности слоя (произведение плотности материала слоя на его толщину). Так, для кварцевых пластинок первой партии с черным углеродным слоем с толщиной ~1 мкм и α (250 нм) $\approx 2 \times 10^5$ см⁻¹, полученным путем вакуумного отжига полимеризованной пленки фурфурилового спирта, разрушения вблизи входной поверхности образцов уже при F = 2.9 Дж/см² были очень сильными, что видно на примере образца 12 на рис.7.

В ряде опытов вместо ТМ применялось силиконовое масло. Оно более плотное, густое и вязкое. Его обычный слой был значительно толще (~100 мкм) слоя ТМ. Одна из пластин с таким слоем выдержала один импульс с $F = 3.6 \text{ Дж/см}^2$, но после второго импульса с $F = 3.3 \text{ Дж/см}^2$ вблизи ее входной поверхности возникла сеть сколов (образец 15 на рис.7). Уменьшение толщины слоя силиконового масла до ~10 мкм повысило порог пробоя примерно до 4 Дж/см².

Порог повреждения для первой партии кварцевых пластин со слоем ТМ толщиной ~10 мкм составлял ~5.7 Дж/см². На рис.7 образец 24 с ТМ выдержал импульс с $F = 6.8 \, \text{Дж/см}^2$. У этого образца скол наблюдается на его входной поверхности в пятнышке размером ~1 мм. На образец 25 воздействовали два импульса на вновь наносимые слои масла. После первого импульса с F = 5.8 Дж/см² повреждение образца визуально не наблюдалось. Оно проявилось после второго импульса с F =5.2 Дж/см². Кроме скола в центре входной поверхности, образовались и сколы в ее нижней части, где находились наплывы масла на противоположной поверхности (на рис.7 у образца 25 они наверху). Без повреждений кварцевые образцы первой партии диаметром 13 мм выдержали следующий режим отжига TM: сначала на масляную пленку воздействовал один импульс с $F = 5.7 \ \text{Дж/см}^2$, а затем на нее воздействовали четыре чистящих импульса с F, уменьшавшимся от 5.7 до 5 Дж/см². Максимальная интенсивность I_L в этом случае достигала 70 MBт/см².

Для более крупных кварцевых образцов второй партии с диаметром 20 мм и толщиной 6 мм порог лазерного пробоя был выше: они выдержали воздействие одного импульса с $F = 6 \ Дж/см^2$ на масляную пленку и воздействие четырех чистящих импульсов с флюенсами от 5.7 до 5.5 $\ Дж/см^2$. Эксперименты с пластиной из стекла КУ-1 с диаметром 100 мм и толщиной 10 мм показали, что она выдерживает разные режимы отжига поглощающих пленок на выходной поверхности при флюенсах ЛИ до 8 $\ Дж/см^2$.

Пространственное разделение мест поглощения ЛИ (выходная поверхность кварцевой подложки) и мест разрушений (область вблизи входной поверхности) указывает на то, что причиной разрушений являются ударные волны, а скачок давления в них в области пробоя близок к прочности кварцевого стекла на разрыв, т.е. к ~10⁸ Па [38]. Этот скачок давления возникает при переходе масляного или другого сильно поглощающего ЛИ слоя на выходной поверхности стеклянной пластины в плазму. Оценки показывают [39], что при $I_{\rm L} \approx 10-100~{\rm MBT/cm^2}$ температура лазерной плазмы близка к ~1 эВ. Переход ТМ в плазму на поверхности стекла за время ~10 нс и вызывает в нем ударную волну со скачком давления до 10^7-10^8 Па. Близкие значения скачка давления в ударных волнах, хотя и в несколько иных экспериментальных условиях, наблюдались в работе [40]. В кварцевом стекле ударные и звуковые волны на частотах ~ 10^8 Гц быстро затухают – примерно в два раза на расстоянии 1 см [38]. Этим можно объяснить наблюдавшееся в экспериментах увеличение порога лазерного повреждения пластин стекла KV-1 с большими размерами.

Необычным в экспериментах с первой партией кварцевых образцов был вид повреждений: при небольших превышениях порога разрушения лазерным излучением имели место сколы диаметром и глубиной около 1 мм в центре входной поверхности подложки, как и у образцов 24 и 25 на рис.7. Почему наблюдаются такие маленькие сколы в центре подложки при диаметре облучаемой области в 1 см, когда создается практически плоская ударная волна с таким же поперечным размером? Ответ на этот вопрос был найден на основе результатов работы [41]. Процитируем три ключевых для нашего случая положения из нее:

 «... в условиях одномерного (одноосного) нагружения плоской ударной волной полосы деформации в образцах никогда не возникают».

 «... полосы локализованной деформации при импульсных нагрузках являются результатом интерференции волн разгрузки, в зоне которой величина отрицательных напряжений не превышает прочности материала».

 «Источниками волн разгрузки являются свободные поверхности».

Комплексный учет этих положений при анализе причин появления «точечных» сколов стеклянных образцов в центре входной поверхности показывает, что эти сколы являются следствием осевой симметрии как образцов, так и пятна ЛИ. В этом случае кроме плоской ударной волны, движущейся между плоскими гранями образца, есть еще и волна, отраженная от его боковой цилиндрической границы. Она фокусируется в центр образца. В результате в центре входной поверхности образца достигается максимальная интенсивность суммы ударных волн. Общая же структура распределения интенсивности интерферирующих ударных волн по всему образцу соответствует структуре разрушений вблизи входной поверхности образца 12, наблюдаемой при относительно большом превышении порога «точечного» разрушения.

Цитируемые положения работы [41] позволяют понять и вид разрушения кварцевых образцов при наличии наплывов масла: они порождают локальное повышение интенсивности и длительности прямой и отраженной от боковой грани ударных волн. Понятной становится и роль внутренних механических напряжений, которые существенно снижают ударную прочность образцов.

Приведенные выше факторы надо учитывать при планировании экспериментов по синтезу углеродных нанопленок путем отжига ТМ на подложках из кварцевых стекол излучением Kr F-лазера. Для повышения порогов лазерного повреждения подложек, а значит и предельных толщин синтезируемых на них нанопленок, желательно использовать механически ненапряженные образцы с поперечными размерами, значительно превышающими диаметр лазерного пятна, и плоскими боковыми гранями, нефокусирующими отраженные ударные волны.

Кроме кварцевого стекла в описанных экспериментах можно использовать и другие прозрачные для УФ ЛИ оптические материалы. Проверкой этого стали опыты с пластинками из высокочистого флюорита, исследовавшегося ранее на радиационную прочность [33]. У испытанных образцов CaF₂ выходная поверхность с ТМ покрывалась мелкоструктурными трещинами уже после одного импульса ЛИ с F = 3 Дж/см². Растрескивание поверхности, контактирующей с лазерной плазмой, обусловлено не только меньшей по сравнению с кварцевым стеклом механической прочностью CaF₂, но и в 30 раз большим, чем у КУ-1, коэффициентом наведенного ионизирующим излучением (коротковолновое излучение плазмы) поглощения ЛИ на λ = 248 нм [24, 25]. Это и приводит к перегреву тонкого поверхностного слоя подложки с последующим его растрескиванием.

Сильное наведенное поглощение присуще и кристаллам MgF₂ [24]. Поэтому для данного материала можно ожидать такого же типа лазерного повреждения при отжиге слоя масла излучением KrF-лазера, как и для CaF₂.

У лейкосапфира наведенное поглощение ЛИ на λ = 248 нм практически отсутствует [24]. Это свойство, наряду с высокими прочностными характеристиками, указывает на перспективность использования лейкосапфировых подложек для синтеза нанопленок с помощью излучения мощных KrF-ЭПЛ по представленной схеме отжига слоя масла на воздухе. Первые пробные эксперименты с такими подложками этого не опровергли.

5. Заключение

Основным результатом работы является доказательство возможности синтеза С:Н-нанопленок площадью ${\sim}1\,\text{см}^2$ на стекле КУ-1 при отжиге на нем в воздухе тонкого слоя масла излучением мощного KrF-лазера при подводе ЛИ к границе стекло-масло через стекло. После воздействия одного-двух импульсов ЛИ длительностью 80 нс с флюенсом ~5 Дж/см² на тонкий слой ТМ на поверхности стекла остается С: Н-пленка толщиной до 40 нм. Изучение этих пленок методами оптической и КРС-спектроскопии показало, что они содержат ~40 ат. % водорода, имеют ширину оптической зоны $E_{04} \approx 3$ эВ и состоят из многоядерных ароматических углеводородных кластеров размером ~1 нм с числом графитовых колец до 10. При воздействии чистящих лазерных импульсов, опять же на воздухе, можно изменять характеристики нанопленок, переводя их из класса полимероподобных в класс графитоподобных.

Впервые предложенный и реализованный способ лазерного синтеза С:Н-нанопленок в воздушной среде позволяет отказаться от применяемых сейчас для этой цели вакуумных технологий (по крайней мере в случае нанесения пленок на кварцевые или сапфировые подложки). В принципе, для синтеза нанопленок можно использовать мощные лазеры и с другими длинами волн излучения, так же как и слои других масляных жидкостей, что даст возможность расширить и круг ОМ, на которых пленки могут создаваться, и состав этих пленок.

Верхняя граница флюенсов $F \approx 6 \, \text{Дж/см}^2$, реализованная при изучении отжига слоя масла излучением KrF-лазера, определялась разрушением кварцевых подложек. При-

чина возникновения таких повреждений – ударные волны со скачком давления до 10⁸ Па, создаваемые лазерной плазмой на поверхности подложек при интенсивностях ЛИ до 100 MBт/см². Важнейшим фактором, определявшим порог повреждения подложек, является их геометрическая форма, которая задает картину распределения интенсивности суммы ударных волн, отраженных от всех поверхностей. Наибольшую опасность при этом представляют цилиндрические боковые грани подложки, фокусирующие отраженные ударные волны в ее центр. Данные результаты позволили выявить новые нюансы, требующие учета при анализе случаев лазерного повреждения изделий из ОМ. Они будут полезны для специалистов по лазерной физике и технике.

Авторы выражают благодарность В.И.Козловскому и К.Х.Пилосян за большую помощь в проведении спектральных измерений.

- 1. Спицын Б.В., Алексенко А.Е. Защита металлов, 43 (5), 456 (2007).
- 2. Konov V.I. Laser Photonics Rev., 6 (6), 739 (2012).
- 3. Salvatori S. et al. Laser Phys., 26, 064005 (2016).
- 4. Беленков Е.А., Грешняков В.А. ФТТ, **58**, 2069 (2016).
- Коншина Е.А. Аморфный гидрогенизированный углерод и его применение в оптических устройствах (СПб: СПб НИУ ИТМО, 2010, с. 91).
- 6. Robertson J. Mater. Sci. Eng. R, 37, 129 (2002).
- 7. Han Tae-Hee et al. Mater. Sci. Eng. R, 118, 1 (2017).
- Лялин А.А. и др. Квантовая электроника, 27, 73 (1999) [Quantum Electron., 29 (4), 355 (1999)].
- Симакин А.В., Лубнин Е.Н., Шафеев Г.А. Квантовая электроника, 30, 263 (2000) [Quantum Electron., 30, 263 (2000)].
- 10. Kompanets V.O. et al. Laser Phys., 26, 066002 (2016).
- 11. Ralph F.D. SPIE Newsroom (2012); https://doi.org/10.1117/ 2.120121.004030.
- Борисов В.М., Демин А.И., Христофоров О.Б. Квантовая электроника, 45, 200 (2015) [Quantum Electron., 45, 200 (2015)].
- 13. Sergeev P.B. J. Sov. Laser Res., 14 (4), 237 (1993).
- 14. Obenschain S. et al. Appl. Opt., 54 (31), F103 (2015).
- 15. Канцырев В.Л. и др. Письма в ЖТФ, 17 (2), 56 (1991).

П.Б.Сергеев, Н.В.Морозов, А.Н.Кириченко

- Канцырев В.Л., Сергеев П.Б., Гюнина М.А. Письма в ЖТФ, Г/ (17), 29 (1991).
- Канцырев В.Л., Сергеев П.Б., Тюнина М.А. Письма в ЖТФ, 18 (6), 63 (1992).
- Канцырев В.Л., Сергеев П.Б., Тюнина М.А. Письма в ЖТФ, 18 (20), 32 (1992); 18 (20), 36 (1992).
- 19. Barabanov V.S. et al. J. Sov. Laser Res., 14 (6), 421 (1993).
- 20. Сергеев П.Б., Сергеев А.П. Квантовая электроника, **40**, 804 (2010) [*Quantum Electron.*, **40**, 804 (2010)].
- 21. Сергеев А.П., Сергеев П.Б. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, **41** (10), 11 (2014).
- Сергеев П.Б. и др. Сборник материалов VI Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО 2016) (М., 2016, с. 156); http://www.nano.imetran.ru.
- 23. Липштейн Р.А., Шахнович М.И. *Трансформаторное масло* (М.: Энергоатомиздат, 1983, с. 296).
- Барабанов В.С., Сергеев П.Б. Квантовая электроника, 22, 745 (1995) [Quantum Electron., 25, 717 (1995)].
- Сергеев П.Б., Сергеев А.П., Зворыкин В.Д. Оптический журн., 76, 13 (2009).
- 26. Theye M.-L., Paret V., Sadki A. Diamond Relat. Mater., 10, 182 (2001).
- 27. Конов В.И. и др. Квантовая электроника, **18**, 1226 (1991) [Sov. J. Quantum Electron., **21**, 1112 (1991)].
- 28. Комленок М.С. Автореф. канд. дис. (М., ИОФ РАН, 2008).
- 29. Ferrari A.C. Diamond Relat. Mater., 11, 1053 (2002).
- Casiraghi C., Ferrari A.C., Robertson J. Phys. Rev. B, 72, 085401 (2005).
- 31. Casiraghi C. et al. Diamond Relat. Mater., 14, 1098 (2005).
- 32. Awazu K., Kawazoe H. J. Appl. Phys., 94, 6243 (2003).
- Сергеев П.Б., Сергеев А.П., Зворыкин В.Д. Квантовая электроника, 37, 706 (2007) [Quantum Electron., 37, 706 (2007)].
- Сергеев П.Б., Сергеев А.П., Зворыкин В.Д. Квантовая электроника, 37, 711 (2007) [Quantum Electron., 37, 711 (2007)].
- 35. Castiglioni C. et al. J. Chem. Phys., 114, 963 (2001).
- 36. Miller J.H. et al. Proc. Comb. Instit., 34, 3669 (2013).
- 37. Herdman J.D. et al. Carbon, 49, 5298 (2011).
- Физические величины: Справочник Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат. 1991).
- Грасюк А.З. Взаимодействие излучения с веществом (М.: Изд-во ФИАНа, 2004, с. 320).
- 40. Zvorykin V.D. et al. Laser Part. Beams, 26, 461 (2008).
- 41. Беликова А.Ф., Буравова С.Н., Петров Е.В. ЖТФ, 83 (8), 68 (2013).