

На правах рукописи



Кононенко Тарас Викторович

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

1.3.19 – Лазерная физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва - 2022 г

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре “Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН”.

Научный консультант: Конов Виталий Иванович
доктор физико-математических наук, профессор,
академик РАН, ФГБУН ФИЦ “Институт общей
физики им. А.М. Прохорова РАН”, руководитель
центра

Официальные оппоненты: Кучерик Алексей Олегович
доктор физико-математических наук
ФГБОУВО «Владимирский государственный
университет имени Александра Григорьевича и
Николая Григорьевича Столетовых», проректор
по научной работе и цифровому развитию

Лукьянчук Борис Семенович
доктор физико-математических наук, профессор
ФГБОУВО «Московский государственный
университет им. М.В.Ломоносова», ведущий
научный сотрудник

Ионин Андрей Алексеевич
доктор физико-математических наук, профессор
ФГБУН «Физический институт им П.Н.Лебедева
РАН», руководитель отделения

Ведущая организация: Институт проблем лазерных и информационных
технологий РАН – филиал ФГБУ «Федеральный
научно-исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника» РАН»

Защита состоится на заседании диссертационного совета
24.1.223.01 (Д 002.063.01) при Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Федеральном исследовательском центре “Институт общей
физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук” по адресу: г. Москва,
ул. Вавилова, д. 38, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН

<http://diss.gpi.ru>

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.223.01 (Д 002.063.01)
д-р физ.-мат. наук

Кузькин В.М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Многолетний неослабевающий интерес исследователей к алмазу обусловлен совокупностью присущих ему уникальных механических, теплофизических, оптических и электрических свойств [1]. Экстраординарная твердость и химическая инертность алмаза, рекордная теплопроводность и прозрачность в широком диапазоне электромагнитного спектра, высокое удельное сопротивление и радиационная стойкость делает алмаз очевидным кандидатом для множества экстремальных приложений, включая силовую оптику, миниатюрные теплоотводы, высокочастотные коммутаторы, детекторы мощных пучков ионизирующих излучений и др. Необходимой предпосылкой расширения научно-технического использования алмаза является наличие развитых технологий его обработки: начиная с прецизионной резки кристаллов и полировки их граней и заканчивая микропрофилированием поверхности алмаза и локальной модификацией его внутренней структуры. К настоящему моменту разработано множество методик обработки алмаза, основанных на различных физических принципах, включая применение химически-активной плазмы, ионных и электронных пучков, а также лазерного излучения. Отличительной чертой лазерной обработки является широкий спектр решаемых задач, поэтому лазеры используются не только для резки алмаза [2], но также для полировки [3] и микропрофилирования поверхности [4].

Для локальной модификации внутренней структуры различных материалов часто используется метод ионной имплантации, позволяющий внедрять в тонкий поверхностный слой те или иные примеси. В случае алмаза, ионная имплантация в сочетании с высокотемпературным отжигом позволяет кардинально трансформировать кристаллическую решетку материала [5], превращая широкозонный диэлектрик (алмаз) в полуметал (графит), что сопровождается соответствующим локальным изменением всех свойств материала. Хотя получаемые таким способом квази-трехмерные графитовые микроструктуры внутри алмазного кристалла ограничены тонким (< 3 мкм) поверхностным слоем, это создает новые возможности для разработки инновационных устройств на базе алмаза, включая алмазный инфракрасный излучатель, полевой эмиттер, скоростной болометр, а также детекторы рентгеновского излучения и высокоэнергетических пучков ионов.

Указанное ограничение не распространяется на альтернативный, лазерный подход к локальной графитизации алмаза, изучению которого посвящена диссертационная работа. Лазерное излучение с длиной волны, относящейся к ИК или видимому спектральному диапазону, может быть сфокусировано в любой точке алмазного кристалла, а использование ультракоротких (фемто- и пикосекундных) и коротких (наносекундных) импульсов позволяет формировать трехмерные проводящие микроstructures с различной геометрией. Первое короткое сообщение о создании протяженных графитизованных микроstructures внутри монокристалла алмаза с помощью фемтосекундных импульсов [6] появилось в 2006 году, одновременно с началом экспериментов по теме диссертационной работы. Фундаментальные результаты, полученные в ходе этих работ, заложили научную основу современной технологии лазерного микроstructuring объема алмаза.

Лазерно-индуцированная графитизация в объеме алмаза формально представляет собой частный случай структурной перестройки прозрачных материалов под действием ультракоротких лазерных импульсов, которая углубленно исследовалась применительно к разнообразным стеклам, кристаллам и полимерам. Однако, в случае алмаза структурная перестройка сопровождается несравнимо более масштабным изменением свойств исходного материала, что делает лазерное микроstructuring алмаза уникальным процессом, требующим специальных фундаментальных и прикладных исследований. Одной из наиболее ярких особенностей лазерной модификации алмаза является то, что возникающее в результате вещество (графит) эффективно поглощает электромагнитное излучение в широком спектральном диапазоне. Неизбежным следствием этого является кардинальное изменение характера взаимодействия лазерных импульсов с веществом сразу же после возникновения микроскопической графитизованной области внутри алмазной матрицы, что совершенно нетипично для лазерного микроstructuring других прозрачных материалов и определяет возникновение ряда специфических эффектов. Еще одним уникальным обстоятельством является резкое падение плотности материала при фазовом переходе алмаз-графит, что неизбежно вызывает возникновение гигантских внутренних механических напряжений и, как показали проведенные исследования, приводит к формированию специфической внутренней наноструктуры лазерно-модифицированной области.

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

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

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

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

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

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

Научная новизна

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

Практическая значимость

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

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Облучение лазерно-модифицированной области внутри алмаза сфокусированным лазерным пучком вызывает непрерывный рост области навстречу пучку, если плотность энергии на границе области находится в пределах определенного диапазона ниже порога многоимпульсного оптического пробоя.
2. Для ультракоротких лазерных импульсов скорость движения фронта графитизации в объеме алмаза определяется локальной плотностью лазерной энергии и ориентацией алмазного кристалла относительно лазерного пучка.
3. Между перемещением лазерной каустики и движением фронта графитизации отсутствует жесткая связь, что проявляется в несовпадении их скоростей и траекторий при определенных условиях облучения.

4. Пространственная конфигурация графитовой фазы, локализованной в виде тонких пластин, зависит от ориентации лазерного пучка относительно кристаллографических осей алмаза и длительности лазерного импульса.
5. Фазовый переход алмаз-графит инициируется на точечных “активных центрах” внутри трещин, образовавшихся в алмазе.

Апробация работы.

Изложенные в диссертационной работе научные результаты докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях: 4-м международном научном семинаре “Математические модели и моделирование в лазерно-плазменных процессах” (2007, Москва, Россия), 8-м международном научном семинаре “Фундаментальные спектры абляции короткими лазерными импульсами” (2007, Хиршег, Австрия), международной научной конференции “Передовые лазерные технологии” (ALT’09, 2009, Анталия, Турция), 1-м китайско-русском двустороннем форуме “Новые оптические материалы и технологии” (2009, Шанхай, Китай), международной научной конференции “Лазеры в производстве” (2009, Мюнхен, Германия), международном симпозиуме “Нано и Гига вызовы в электронике, фотонике и возобновляемой энергии” (2009, Гамильтон, Канада), международном форуме по нанотехнологиям (2009, Москва, Россия), международном научном семинаре LASERION® 2010 “Микрообработка, наноструктурированные материалы и биотехнологии” (2010, Мюнхен, Германия), 3-м международном форуме по нанотехнологиям (Rusnanotech'10) (2010, Москва, Россия), 5-м международном форуме “Нано и Гига вызовы в электронике, фотонике и возобновляемой энергии” (2011, Москва, Россия), международной научной конференции “Передовые лазерные технологии” (ALT’15, 2015, Фаро, Португалия), 3-й международной конференции “Радиация и применения в различных областях исследования” (2015, Будва, Черногория), 5-й международной научной конференции по фотонике и информационной оптике (2016, Москва, Россия), 28-й международной научной конференции “Алмаз и углеродные материалы” (2017, Гетенберг, Швеция), 3-й международной научной конференции “Достижения разработки сенсоров и электроники” (SEIA' 2017, 2017, Москва, Россия).

Личный вклад.

В диссертацию вошли исследования, проведенные автором под научным руководством В.И.Конова в Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН

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

Публикации.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 21 печатном издании, 18 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 18 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 1 — в сборниках материалов конференций, 2 — в главах коллективных монографий.

Структура и объем диссертации:

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

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цели и задачи данной работы, перечислены защищаемые положения, охарактеризована научная новизна и практическая значимость исследований, приведена информация о структуре и содержании диссертации.

Глава 1 содержит краткий обзор современных знаний по проблеме фазового перехода между двумя аллотропными формами углерода – алмаза и графита. При нормальных условиях графит является стабильной фазой углерода, а алмаз – метастабильной, хотя вероятность спонтанного превращения алмаза в графит исчезающе мала. Фазовый переход алмаз-графит

требует определенного внешнего воздействия в рамках одного из трех известных на настоящий момент сценариев: 1) высокотемпературный нагрев алмаза, 2) отжиг алмаза, подвергнутого ионной имплантации, 3) лазерное облучение алмаза.

Абсолютное большинство экспериментов по графитизации алмаза при высокотемпературном нагреве (**раздел 1.1**) проводилось в условиях высокого вакуума, чтобы избежать быстрого окисления графита с образованием газообразных продуктов (CO , CO_2). Было установлено, что графитизация поверхности начинается с точечных “зародышей”, число и размер которых растет во времени вплоть до полного перекрытия поверхности. Возникновение графитовых включений внутри кристаллов было связано с присутствующими структурными дефектами и их рост быстро прекращался, в отличие от поверхностной графитизации. Температурные зависимости скорости графитизации алмазных плоскостей (110) и (111) подчиняются Аррениусовскому закону [7]; соответствующие энергии активации составляют $E_a=728\pm 49$ кДж/моль (7.4 ± 0.5 эВ) для плоскости (110) и $E_a=1060\pm 75$ кДж/моль (11 ± 0.8 эВ) для плоскости (111), что определяет более низкую скорость графитизации плоскости (111), которая, в свою очередь, многократно превышает скорость графитизации плоскости (100). Отжиг алмаза при атмосферном давлении сопровождается образованием на его поверхности непрозрачной графитовой пленки, если температура превышает 900°C [8]. Уменьшение давления окружающей атмосферы ведет к явному замедлению процесса графитизации, однако остаточные газы, прежде всего кислород и пары воды, выступают в качестве катализаторов процесса поверхностной графитизации даже в условиях высокого вакуума.

Приведенные выше данные характеризуют сравнительно медленный процесс графитизации (от нескольких минут до часа) алмазных кристаллов при температуре менее 2300 К. В экспериментах была зафиксирована и возможность “мгновенной” полной графитизации алмазного кристаллита [9], инициированной его кратковременным нагревом мощным импульсом тока длительностью 3-5 мс. Фазовый переход наблюдался в тех случаях, когда пиковая температура кристаллита превышала пороговый уровень, который составлял примерно 3800 К для всего диапазона исследованных внешних давлений (2-8 ГПа). Найденные пороговые условия близки к кривой плавления алмаза на фазовой диаграмме углерода, что позволяет интерпретировать эффект “мгновенной” графитизации, как результат плавления алмаза с

последующей рекристаллизацией углерода в виде термодинамически стабильной графитовой фазы.

Эксперименты по ионной имплантации кристаллов алмаза (**раздел 1.2**), начатые в 70-х годах прошлого века, обнаружили, что большие дозы облучения наряду с генерацией множества точечных дефектов (вакансий и междоузлий) и аморфизацией алмазной решетки в тонком приповерхностном слое приводят к появлению включений графитовой фазы – кристаллитов размером до 10-20 нм [10]. Последующие исследования показали, что степень трансформации исходной алмазной структуры зависит как от дозы облучения, так и от температуры, при которой происходит имплантация. При температуре ниже ~320 К скорость диффузии вакансий и междоузельных атомов в кристалле алмаза пренебрежимо мала, так что торможение высокоэнергетичных ионов приводит к образованию точечных дефектов, сгруппированных в кластеры с характерным размером 1-2 нм [5]. Концентрация кластеров растет с увеличением дозы облучения вплоть до достижения момента их эффективного взаимного перекрытия при некоторой критической дозе, что интерпретируется как полная аморфизация алмазной структуры и идентифицируется в эксперименте по скачкообразному падению электрического сопротивления [5]. Высокотемпературный отжиг имплантированного алмаза позволяет восстановить исходную кристаллическую структуру алмаза, если доза облучения меньше критической, но трансформирует аморфизованный алмаз в графит в случае превышения критической дозы [11]. Если имплантация происходит в промежуточном температурном диапазоне ($320\text{K} < T < 800\text{K}$), необходимо учитывать диффузию междоузлий, которые способны достигать все еще неподвижных вакансий и аннигилировать с ними, что повышает величину критической дозы и способствует графитизации внутри дефектных кластеров при дозах облучения ниже критической [5]. При температурах выше 800К становится возможной и диффузия вакансий, что резко повышает вероятность динамической релаксации возмущений алмазной решетки, инициированных ионной бомбардировкой, и исключает возможность графитизации.

Увеличение энергии ионов от десятков кэВ до нескольких МэВ приводит к уменьшению толщины зоны аморфизации и сдвигу нижней границы зоны внутрь материала (до 3 мкм для 6 МэВ ионов углерода) [12]. Аморфизация алмазной структуры на разных глубинах происходит при превышении одной и той же критической концентрации дефектов (10^{22} вакансий на 1 см^3) [13]. При небольшой глубине залегания аморфизованного слоя, графитизованный слой с

удельным сопротивлением $2\div 5$ мОм·см формируется уже после отжига при температуре 600°C [14]. Для сравнения, удельное сопротивление поликристаллического графита составляет $0.8\div 1$ мΩ·см [15].

Эффект графитизации является неизбежным спутником лазерной абляции поверхности алмаза (**раздел 1.3**) и вскоре после начала облучения приводит к появлению тонкого поверхностного графитизованного слоя [16], что подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния [17]. Лазерный импульс эффективно поглощается этим слоем, что вызывает интенсивный нагрев нижележащего алмаза за счет теплопроводности и его термостимулируемую графитизацию. В результате нижняя граница графитизованного слоя смещается внутрь алмаза, а верхняя часть слоя испаряется, обеспечивая неизменную толщину сформировавшегося графитового “поршня”. Средняя толщина графитизированного слоя для ультракоротких импульсов (100 фс-100 пс) составляет порядка 30 нм и не зависит от длительности импульса, поскольку определяется оптической глубиной поглощения в графитизированном слое [18]. При этом интенсивность лазерного излучения, прошедшего сквозь такой слой, может оказаться достаточной для реализации подповерхностного оптического пробоя алмаза и появления заглубленных микроскопических графитовых включений [19]. Для более длинных импульсов (1 нс – 10 мкс), определяющую роль в проникновении тепловой волны вглубь материала играет теплопроводность материала, так что толщина графитизированного слоя растет с длительностью импульса пропорционально $(\chi_{\text{Г}}\tau)^{1/2}$, где $\chi_{\text{Г}}$ – температуропроводность графита, τ – длительность лазерного импульса [18]. Для 10 нс импульсов толщина графитизированного слоя превышает 100 нм, так что он полностью экранирует нижележащий алмаз от излучения и кардинально изменяет базовые параметры процесса абляции, в частности, многократно снижает порог абляции материала [19].

При использовании лазерного излучения с длиной волны более ~ 225 нм, первоначальное возникновение графитизированного слоя на поверхности алмаза обусловлено оптическим пробоем. Имеющиеся экспериментальные данные о пороге оптического пробоя алмаза при различных параметрах лазерного излучения (например, [20]) хорошо согласуются с теоретическими представлениями [21-22], выработанными в результате изучения оптического пробоя в различных прозрачных материалах в течение последних пятидесяти лет. В частности, для алмаза, как и для многих других прозрачных материалов, характерен т.н. кумулятивный эффект [23], который состоит в снижении

минимальной плотности лазерной энергии, вызывающей видимое повреждение, при увеличении количества импульсов. Согласно [24], задержка появления видимого повреждения с характерным размером ~ 1 мкм при облучении алмаза с плотностью энергии ниже порога пробоя одиночным импульсом, может объясняться постепенным ростом наномасштабных графитовых включений. После того, как размер включения превысит 15 нм, эффективность его поглощения лазерной энергии оказывается достаточной для его высокотемпературного нагрева и термостимулированной графитизации окружающего алмаза. До этого момента возникновение и рост включения обеспечивается, предположительно, накоплением и спонтанным слиянием фотостимулированных структурных дефектов алмазной решетки. Возникновение таких дефектов, в частности, вакансий под действием лазерных импульсов в настоящее время не вызывает сомнений, поскольку это явление признано отправным пунктом лазерно-индуцированной генерации NV-центров наблюдаемых в эксперименте [25].

Один из важных аспектов локального лазерно-индуцированного фазового перехода алмаз \rightarrow графит, происходящего глубоко внутри алмазного кристалла, был рассмотрен в теоретической работе [26]. Было отмечено, что расширение материала при лазерно-индуцированной графитизации должно создавать растягивающие механические напряжения в окружающей алмазной матрице. Напряжения растут с увеличением размера включения и могут превысить порог прочности алмаза, что приведет к появлению микротрещин вокруг включения. Согласно расчетам, данный сценарий реализуется, когда радиус графитового включения превышает 2.3 нм, т.е. создание графитовых **микроструктур** в объеме алмаза должно неизбежно приводить к его растрескиванию.

Представленные исследования лазерной графитизации поверхности алмаза и эффекта оптического пробоя, результатом которого является возникновение микроскопических графитовых включений внутри алмаза, имеют опосредованное отношение к содержанию данной диссертации, в центре внимания которой находится то, что происходит с уже возникшим графитовым включением в процессе последующего лазерного облучения, а также внутренняя структура, свойства и возможные применения созданных таким образом протяженных микроструктур. Единственное сообщение о протяженных лазерно-индуцированных микроструктурах внутри алмаза [6], которое появилось до начала цикла публикаций по результатам диссертационной работы [A1-A20], описывает создание серии прямых графитизованных каналов диаметром ~ 20 мкм, проходящих сквозь алмазный

монокристалл с выходом на его противоположные грани. Каналы были созданы фемтосекундными лазерными импульсами ($\tau=215$ фс, $\lambda=780$ нм), путем перемещения образца вдоль лазерного пучка по направлению от лазера. На основании данных КР спектроскопии был сделан вывод, что материал внутри каналов представлял собой аморфный sp^2 -связанный углерод. Удельное электрическое сопротивление материала в каналах зависело от скорости движения фокуса, и минимальное значение составляло 1.5 Ом·см, что значительно ниже удельного сопротивления исходного алмаз ($\sim 10^{14}$ Ом·см), но многократно превышает удельное сопротивление поликристаллического графита ($0.8 \div 1$ мОм см [15]).

В **Главе 2** представлено экспериментальное исследование условий и кинетики роста лазерно-модифицированной области внутри алмаза в различных режимах облучения. В **разделе 2.1** приведены детали экспериментов по лазерному микроструктурированию объема алмаза, включая описание использовавшихся алмазных образцов и задействованных лазерных систем (Таблица 1), а также установки для создания и визуализации графитизированных микроструктур. Алмазный кристалл помещался на 3-х координатный микропозиционер, управляемый персональным компьютером. Лазерный пучок фокусировался линзой и проникал внутрь кристалла сквозь одну из полированных граней. Рост графитизированных микроструктур внутри алмазного кристалла контролировался с помощью системы микровидеосъемки, оптическая ось которой проходила перпендикулярно лазерному пучку через две полированные грани пластины. Излучение некогерентного осветителя фокусировалось с помощью конденсора в зону лазерного облучения; изображение этой зоны формировалось с помощью микроскопического объектива ($\times 20$) и проецировалось на вход CCD камеры. Видеозаписи процесса формирования графитизированных микроструктур (25 кадров/сек) сохранялись в компьютере и в дальнейшем обрабатывались с целью количественной хаоактеризации кинетики роста лазерно-модифицированной области при различных условиях облучения.

Таблица 1. Лазерные системы, использованные в экспериментах

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

В большинстве экспериментов по лазерному микроструктурированию алмаза использовались две асферические линзы: с длиной фокуса $f=15$ мм ($NA=0.09$) и $f=6.2$ мм ($NA=0.36$). Предварительно было установлено, что для линзы с высокой числовой апертурой ($NA=0.36$) характерны значительные aberrации, причем обусловленное ими отклонение фактического энергетического профиля лазерного пучка от предполагаемого гауссова профиля нарастает при приближении к перетяжке каустики. Условия для самофокусировки излучения возникают лишь при многократном превышении минимальной необходимой энергии импульса. Напротив, при использовании линзы с числовой апертурой $NA=0.09$ влияние оптических aberrаций пренебрежимо мало. Однако, в экспериментах с лазерными импульсами длительностью 140 фс возможны искажения гауссова пучка из-за самофокусировки при сравнительно небольшом превышении порога оптического пробоя.

В разделе 2.2 дается общая характеристика процесса формирования графитизированной микроструктуры внутри алмаза в наиболее простом случае, т.е. при импульсно-периодическом облучении с неподвижной заглубленной каустикой и постоянной энергией импульсов. Данный процесс включает в себя (i) возникновение первичного графитового включения и (ii) последующий рост графитизированной области навстречу лазерному пучку, причем скорость перемещения границы области постепенно падает до нуля, несмотря на продолжающееся лазерное облучение [A1]. Нижняя часть **Рис. 1** иллюстрирует влияние изменения энергии импульса ($Q_2 > Q_1$) на финальный вид микроструктуры. Начальный оптический пробой для обеих микроструктур располагался вблизи перетяжки лазерной каустики (справа), а рост микроструктур был направлен влево. Представленные типичные микроструктуры состоят из двух частей: правой - дискретной, состоящей из нескольких изолированных включений, и левой - компактной (непрерывной) графитизированной области, возникшей на более позднем этапе облучения. Увеличение энергии импульсов ведет к увеличению финальной длины микроструктуры, в основном, за счет ее дискретной части. При этом граница между дискретной и непрерывной микроструктурами соответствует примерно одному и тому же уровню локальной плотности энергии (см. среднюю часть **Рис. 1**).

Дискретная часть микроструктуры представляет собой серию независимых оптических пробоев, возникших в процессе импульсно-периодического облучения в разные моменты времени и на все большем удалении от перетяжки лазерной каустики. Такое поведение является естественным результатом кумулятивного эффекта при оптическом пробое, поскольку более продолжительное облучение делает

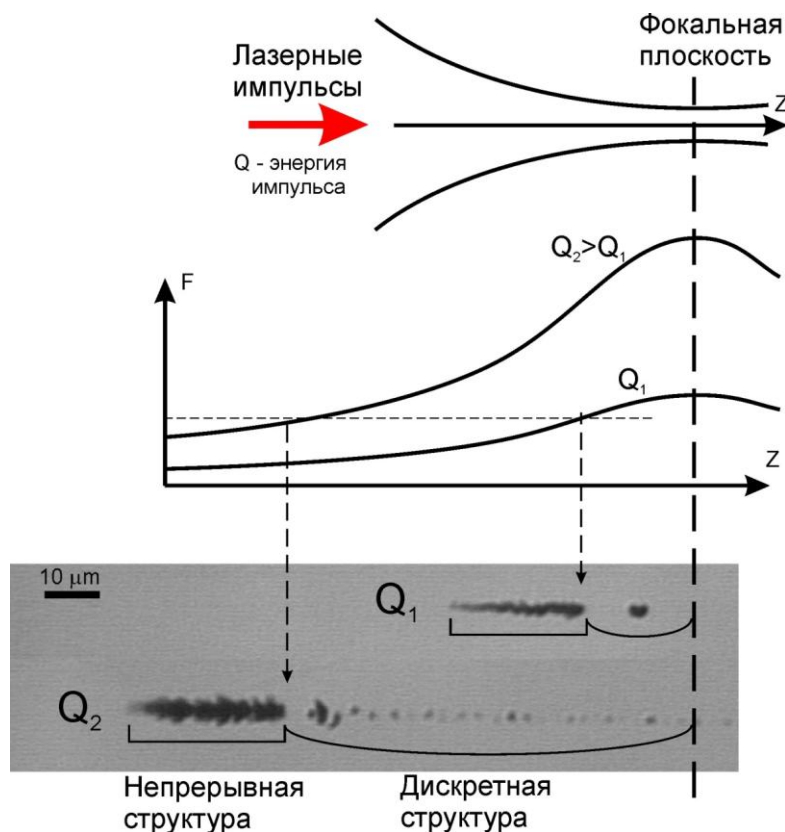


Рис. 1. Примеры микроструктур, формирующихся при лазерном облучении с неподвижной каустикой ($\lambda=800$ нм, $\tau=140$ фс).

возможным возникновение пробоя в области каустики с меньшей локальной плотностью энергии, которая располагается дальше от фокальной плоскости. Данный вывод подтверждается совпадением экспериментальных данных по кинетике движения границы дискретной микроструктуры с ожидаемой скоростью смещения зоны оптического пробоя, рассчитанной исходя из известного профиля плотности лазерной энергии на оси пучка и данных об изменении минимального количества импульсов, необходимого для оптического пробоя алмаза, в зависимости от плотности энергии. Однако, формирование непрерывной графитизированной области происходит в условиях, когда локальная плотность лазерной энергии опускается ниже порога многоимпульсного оптического пробоя, поэтому появление данной части микроструктуры не может являться результатом “цепочки” оптических пробоев алмаза, расположенных вплотную друг к другу.

В данном разделе также впервые упоминаются два термина, активно используемых в дальнейшем изложении. Во-первых, при описании кинетики роста графитизированной микроструктуры в процессе лазерного облучения

будет использоваться термин “фронт графитизации”, обозначающий движущуюся в данный момент границу лазерно-модифицированной области. Второй термин - “волна графитизации”, введенный по аналогии с известным понятием “волны горения”, подчеркивает тот факт, что процесс лазерно-индуцированной графитизации локализован внутри тонкого слоя на фронте графитизации и непрерывно перемещается вместе с ним.

Раздел 2.3 описывает эксперименты по измерению скорости роста непрерывных микроструктур в условиях фиксированного положения лазерной каустики [A9]. В экспериментах варьировалась энергия импульсов и их длительность (140 фс, 1 пс и 5 пс), а также ориентация оси лазерного пучка относительно кристаллографических осей монокристалла алмаза (параллельно осям [110] и [100]). Фокусировка излучения в экспериментах производилась асферической линзой с высокой числовой апертурой ($NA=0.36$), что позволяло избежать самофокусировки пучка. Несмотря на наличие абберационных искажений каустики, плотность энергии на оси пучка ($F(z, Q_i)$) в любой точке каустики (z) была пропорциональна энергии импульса (Q_i), т.е. выполнялось условие:

$$F(z, Q_i) = f_n(z) \cdot Q_i \quad (1)$$

где $f_n(z)$ – нормализованная плотность энергии. Компьютерный анализ серии видеозаписей роста непрерывных микроструктур при различной энергии лазерных импульсов позволял получить связный набор экспериментальных зависимостей скорости перемещения фронта графитизации от координаты ($V_i(z, Q_i)$). Выполнение условия (1) означает, что весь этот массив экспериментальных данных определяется всего двумя неизвестными функциями - $V(F)$ и $f_n(z)$, которые могут быть вычислены при одновременной обработке всего массива данных методом последовательного приближения.

Финальные зависимости скорости фронта графитизации от локальной плотности энергии ($V(F)$) для двух ориентаций лазерного пучка и длительности импульса 1 пс представлены на **Рис. 2**. Наблюдаемый разброс данных обусловлен быстрыми хаотическими осцилляциями скорости фронта графитизации в процессе роста непрерывной микроструктуры. Непрерывная и пунктирная линии демонстрируют усредненные зависимости для лазерного пучка, параллельного оси [110] и оси [100], соответственно. Протестированный диапазон плотностей энергии можно условно разбить на два отрезка: при низких плотностях энергии ($0.4 \text{ Дж/см}^2 < F < 0.8 \text{ Дж/см}^2$) усредненная скорость фронта графитизации не зависит от ориентации пучка, а при высоких – ориентация пучка вдоль оси [110] обеспечивает более быстрый рост скорости

фронта графитизации с плотностью энергии. При этом варьирование длительности лазерного импульса в диапазоне 140 фс – 5 пс не приводит к систематическому изменению средней скорости, превышающему амплитуду разброса данных.

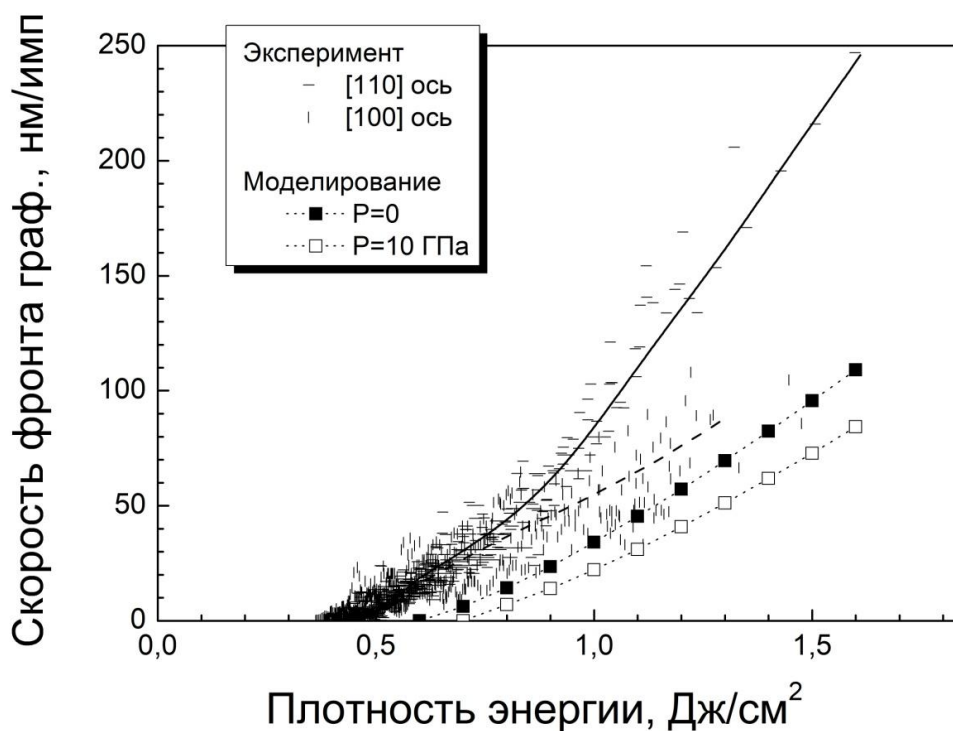


Рис. 2. Скорость фронта графитизации как функция локальной плотности энергии для двух вариантов ориентации оси пучка ($\tau=1$ пс). Непрерывная и пунктирная линии демонстрируют усредненные зависимости. Приведены также результаты численного моделирования данных зависимостей, представленные в Главе 4.

В разделе 2.4 рассмотрено движение фронта лазерно-индуцированной графитизации при равномерном одномерном перемещении лазерной каустики внутри алмазного кристалла навстречу лазерному пучку. Данный режим облучения позволяет формировать прямые графитизированные нити произвольной длины. В проведенных экспериментах с помощью микровидеосъемки фиксировалось движение фронта графитизации в алмазе для нескольких значений скорости перемещения каустики и энергии импульса ($\tau=150$ фс, $\lambda=800$ нм).

Типичная зависимость скорости фронта графитизации от длины нити представлена на Рис. 3, начиная с момента начального оптического пробоя на задней грани кристалла. В приведенном примере начальная скорость фронта графитизации превышает скорость перемещения каустики внутри алмаза, значение которой показано точечной линией. Экспериментальные точки демонстрируют хаотические флуктуации вокруг среднего значения, которое

монотонно снижается в течение некоторого переходного периода, пока скорость фронта графитизации не сравняется со скоростью движения каустики.

Дальнейший рост нити происходит в т.н. “установившемся” режиме, который характеризуется равенством скорости фронта графитизации и скорости перемещения каустики, что означает также

стабилизацию их относительного положения. Установившееся расстояние между перетяжкой каустики и фронтом графитизации (L_{eff}) было измерено для каждой из протестированных комбинаций скорости перемещения каустики ($V_f=2.4\div 72$ мкм/сек) и энергии лазерного импульса ($Q=98\div 331$ нДж). С этой целью в некоторый момент одновременно прекращалось движение каустики и лазерное облучение, после чего текущее положение фронта графитизации сравнивалось с положением перетяжки, которое идентифицировалось по положению начального оптического пробоя алмаза при минимальной возможной энергии. Измеренная таким образом величина L_{eff} использовалась для вычисления плотности энергии на фронте графитизации.

Полученные зависимости L_{eff} (Рис. 4а) и плотности энергии на фронте графитизации (Рис. 4б) от скорости движения каустики проясняют механизм синхронизации распространения волны графитизации с принудительным равномерным движением перетяжки лазерной каустики. Как и в случае неподвижной каустики, многоимпульсный оптический пробой и возникшее начальное графитовое включение располагается на некотором расстоянии *перед* перетяжкой каустики (т.е. ближе к лазерному источнику). Если начальная скорость фронта графитизации, определяемая текущей локальной плотностью энергии, оказывается выше скорости движущейся позади перетяжки, расстояние между ними начинает увеличиваться. Это приводит к постепенному снижению плотности энергии на фронте графитизации, что замедляет движение фронта. Постепенное падение скорости фронта графитизации продолжается до

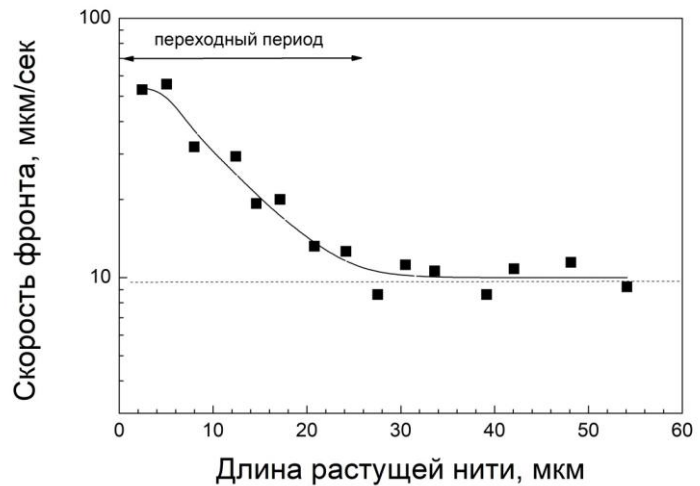


Рис. 3. Типичная зависимость скорости фронта графитизации от длины растущей графитизированной нити (сплошная линия – результат усреднения экспериментальных точек, точечная линия – скорость каустики).

тех пор, пока скорость фронта не сравняется со скоростью перетяжки, что означает стабилизацию положения фронта относительно перетяжки.

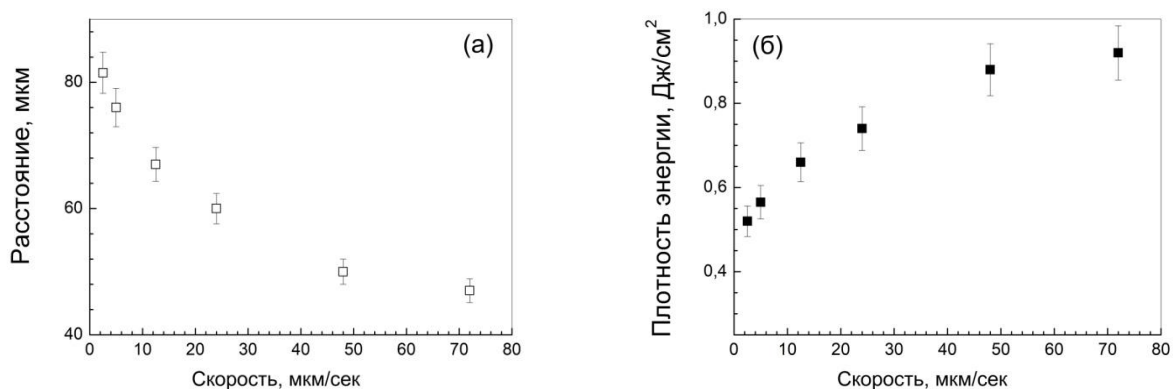


Рис. 4. Влияние скорости перетяжки каустики на расстояние между фронтом графитизации и перетяжкой (L_{eff}) (а) и осевую плотность энергии на фронте графитизации (б) ($Q=168$ нДж).

Чем больше исходная разница в скоростях, тем на большее расстояние должен “отодвинуться” от перетяжки фронт графитизации до достижения синхронизации, и тем меньший уровень плотности энергии на фронте графитизации при этом устанавливается. Таким образом, именно скорость движения перетяжки определяет плотность энергии на фронте графитизации в “установившемся” режиме лазерного рисования, несмотря на то, что данный параметр никак не влияет на распределение энергии в лазерной каустике. Напротив, энергия импульса практически не влияет на плотность энергии на фронте графитизации. Рост энергии приводит лишь к увеличению установившегося расстояния между фронтом графитизации и перетяжкой до уровня, при котором достигается такая плотность энергии на фронте графитизации, которая обеспечивает равенство скоростей фронта и перетяжки.

Если начальная скорость фронта графитизации оказывается ниже скорости перетяжки, двигающейся позади фронта графитизации, расстояние между ними начинает уменьшаться. Это неизбежно приводит к повышению плотности энергии на фронте графитизации и в его окрестностях вплоть до момента, когда на некотором расстоянии перед фронтом графитизации возникнут условия для нового оптического пробоя алмаза. Возникшее изолированное графитовое включение, блокирует распространение лазерного пучка и препятствует “заполнению” возникшего разрыва нити. При этом возникновение нового включения означает скачкообразное перемещение фронта графитизации навстречу лазерному пучку и отдаление его от текущего положения перетяжки, что приводит к уменьшению плотности энергии на

фронте графитизации до начального значения и опять делает возможным непрерывное движение волны графитизации в течение некоторого времени.

В разделе 2.5 разбираются выявленные закономерности и возможные проблемы при формировании сложных трехмерных графитизированных микроструктур, имеющих практическое значение, включая массивы прямых параллельных нитей, нити сложной формы и объемные микроструктуры.

В ходе экспериментов по созданию массивов прямых нитей с различным расстоянием между нитями были выявлены две потенциальные проблемы. Первая из них заключается том, что каждая ранее созданная нить, оказавшаяся внутри конусообразного сфокусированного лазерного пучка, создает небольшую “тень”, снижая долю лазерной энергии, доходящей до фронта графитизации растущей в настоящий момент нити. Частичная компенсация данного эффекта, обеспечивающая уменьшение разброса параметров нитей в массиве, может быть достигнута путем коррекции энергии импульса при формировании различных нитей, входящих в состав массива, с учетом оценки эффективности блокировки излучения в каждом случае. Вторая проблема, с которой приходится сталкиваться при формировании массивов с предельно малым расстоянием между нитями, состоит в возникновении разрывов нитей, которые провоцируются растрескиванием алмазной матрицы вокруг ранее созданных нитей (в том числе, не обнаруживаемом визуально). Для обеспечения непрерывности нитей в массиве расстояние между нитями должно превышать толщину зоны растрескивания вокруг них. Пример одномерного массива нитей с минимальным пространственным периодом, достигнутым в экспериментах (2 мкм), показан на **Рис. 5**.

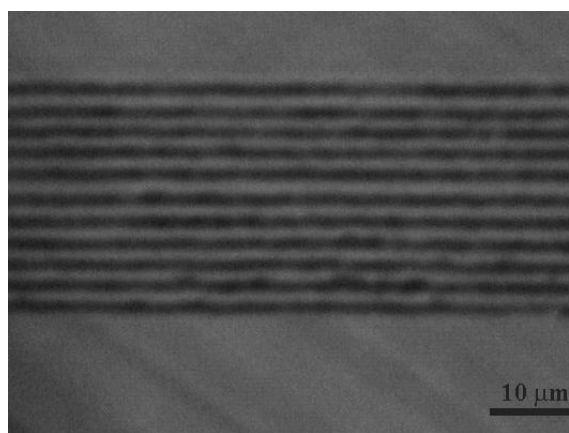


Рис. 5. Одномерный массив нитей с периодом 2 мкм.

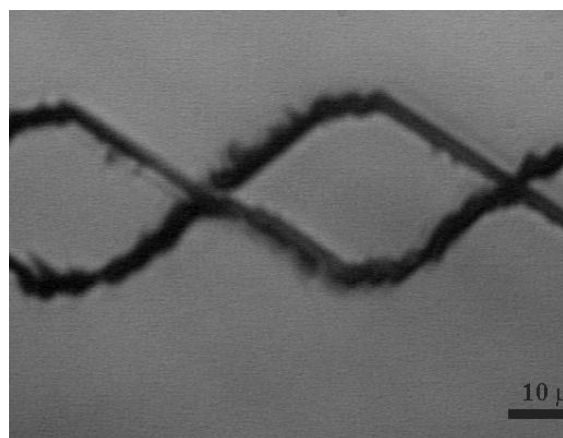


Рис. 6. Пример нитевидной структуры сложной формы.

Пример нитевидной структуры сложной формы (фрагмент “гексагональной цепи”) представлен на **Рис. 6**. Структура состоит из отрезков прямых нитей, расположенных под некоторым углом друг к другу, благодаря двумерному перемещению лазерной каустики внутри алмазного кристалла без изменения пространственной ориентации лазерного пучка. При небольшом отклонении вектора скорости перетяжки от оси пучка, формируемая нить оказывается практически параллельной вектору скорости, однако при значительном отклонении - характер процесса микроструктурирования кардинально меняется.

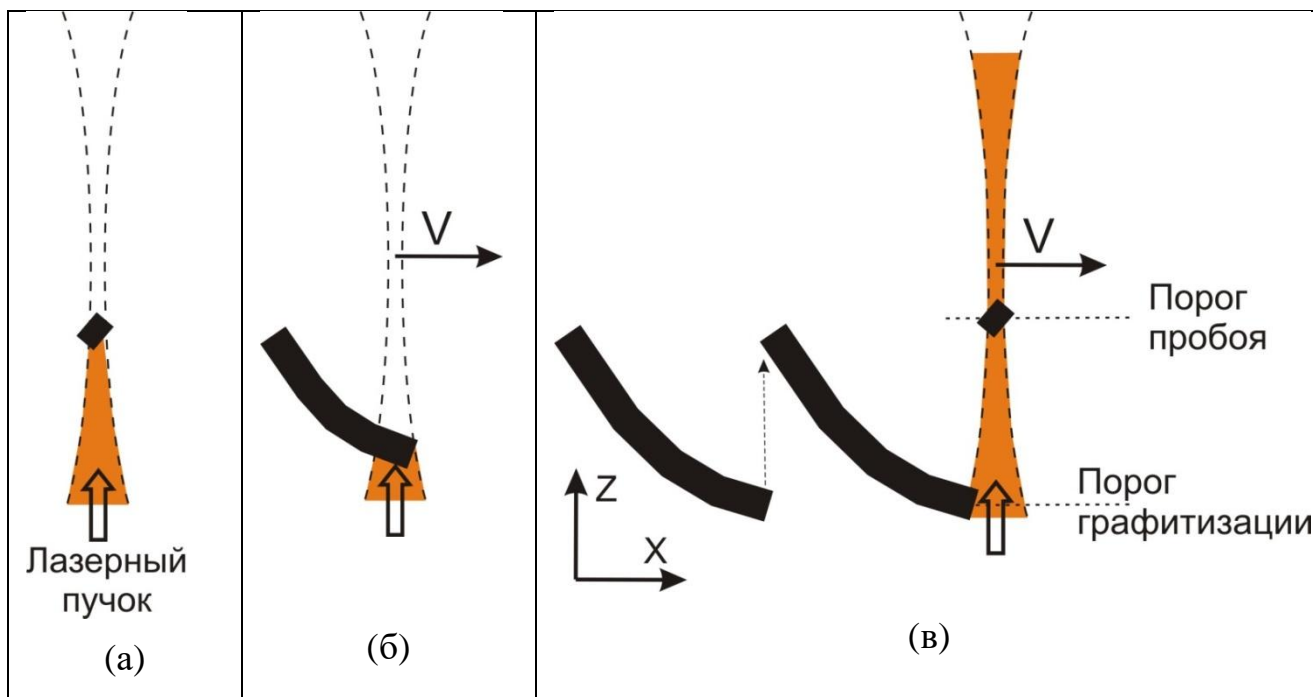


Рис. 7. Формирование пилообразной структуры при равномерном движении перетяжки каустики перпендикулярно лазерному пучку.

Предельный случай движения перетяжки перпендикулярно лазерному пучку проиллюстрирован на **Рис. 7**: от момента первоначального оптического пробоя (**Рис. 7а**) до формирования специфической пилообразной микроструктуры (**Рис. 7в**). На промежуточном этапе (**Рис. 7б**) определяется двумя факторами: 1) самопроизвольным движением фронта графитизации навстречу лазерному пучку и 2) равномерным боковым смещением перетяжки. Движение фронта графитизации полностью прекращается на некотором расстоянии от перетяжки, когда локальная плотность энергии снижается ниже порога поддержания волны графитизации, но продолжающийся боковой дрейф каустики вскоре делает возможным оптический пробой алмаза вблизи перетяжки, что запускает новый цикл роста графитизированной нити.

Под объемными микроструктурами понимаются объекты, размеры которых по двум или более пространственным осям превышают диаметр лазерной каустики. Они формируются послойно, используя быстрое “штрихование” заданного объема лазерным пучком, движущимся перпендикулярно его оси, начиная с областей, расположенных на максимальном расстоянии от лазера, и медленно сдвигая перетяжку навстречу лазерному пучку. Главной и, по-видимому, в принципе нерешаемой проблемой при создании объемных микроструктур с большим поперечным сечением является макроскопическое повреждение окружающей алмазной матрицы, причем объем зоны повреждения может превышать объем лазерномодифицированной области (см. **Рис. 8**). Критические поперечные размеры объемной микроструктуры, превышение которых вызывает подобное катастрофическое повреждение алмазной матрицы, зависит от множества параметров: условий облучения, геометрии микроструктуры, наличие других близко расположенных микроструктур, а также близость поверхности алмазного кристалла.

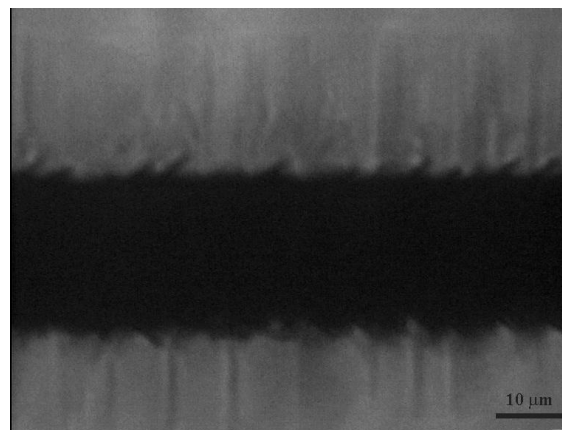


Рис. 8. Графитизированный стержень ($25 \times 10 \text{ мкм}^2$) внутри алмаза, окруженный трещинами.

Глава 3 посвящена исследованиям внутренней структуры лазерномодифицированного материала различными методами. В **разделе 3.1** рассматриваются наведенные механические напряжения и возникновение микротрещин в алмазной матрице. Последние оказывают определяющее влияние как на внешнюю морфологию, так и на внутреннее строение графитизированных микроструктур.

Количественная оценка наведенных механических напряжений в алмазе вблизи лазерно-графитизированной области может быть проведена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Возникновение сжимающих или растягивающих напряжений приводит к сдвигу алмазного пика от его исходного положения (1332 см^{-1}) в сторону высоких, или соответственно, низких частот на величину, пропорциональную уровню напряжений [27]. Сигнал КР может приходиться сразу из нескольких областей алмаза с различной величиной напряжений, что вызывает не только сдвиг, но и уширение

интегрального алмазного пика, состоящего из нескольких компонентов (см. пример на Рис.9). Учитывая возможность релаксации растягивающих напряжений путем образования микротрещин, экспериментальные спектры КР обычно фиксируют преимущественные сжимающие напряжения, максимальная величина которых достигает 11 ГПа.

Спектроскопия КР также фиксирует фазовый переход алмаз → графит (раздел 3.2), который приводит к появлению двух специфических для sp^2 -связанного углерода широких пиков, имеющих максимумы на частоте $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ (D-пик) и $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ (G-пик). Положение и ширина этих пиков сложным образом зависят от степени неупорядоченности структуры sp^2 -углерода, а также от присутствия sp^3 -связанного углерода. Для количественного описания структуры лазерно-модифицированного материала используется отношение между интегральными интенсивностями D и G пиков, которое позволяет оценить средний размер sp^2 -кристаллитов. В различных исследованных микроструктурах [A5, A12, A18] размер кристаллитов варьировался от 1.5 нм до 11 нм, при этом устойчивую корреляцию данного параметра с условиями облучения или физическими свойствами микроструктур выявить не удалось.

Пространственное разрешение спектроскопии КР (латеральное - около 1 мкм, по глубине – 3-4 мкм при использовании конфокальной схемы сбора излучения) оказалось недостаточно для того, чтобы выявить действительную, сложно-организованную внутреннюю структуру лазерно-модифицированного материала. Для решения данной задачи потребовалось разработать новый подход, в основе которого лежит прецизионная полировка алмазного кристалла с целью “вскрытия” заглубленных графитизированных микроструктур и последующее комплексное исследование полученной поверхности сечения с нанометровым пространственным разрешением [A12]. Раздел 3.3 содержит

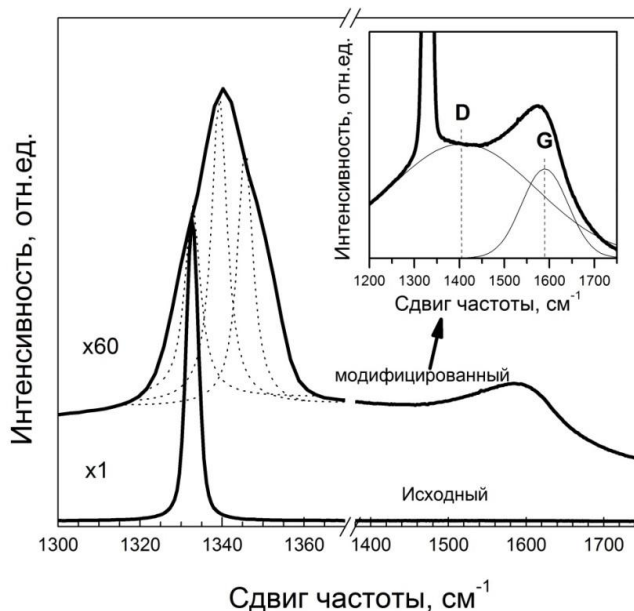


Рис. 9. Спектры КР исходного CVD лмаза и модифицированной лазером области внутри него [A12].

подробный обзор собранных экспериментальных данных о внутренней наноструктуре лазерно-модифицированных областей, характеризующих влияние на эту структуру условий облучения (энергии импульсов и скорости движения каустики), длительности лазерного импульса и кристаллографической ориентации нити.

Поверхность сечения микроструктур изучалась, во-первых, с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Исследование проводилось без напыления проводящего покрытия, а наблюдаемый контраст определялся главным образом морфологией поверхности, на которую влияла предшествующая механическая полировка поверхности, чувствительная к локальной твердости материала (алмаза и графита). СЭМ дополнялся атомно-силовой микроскопией в режиме сканирующей микроскопии сопротивления растекания (СМСР). Построчное двумерное сканирование образца позволяло изучить пространственное распределение локальной проводимости поверхности. Исследование проводилось для двух типов микроструктур с различной геометрией: плоская пластина [A12] и одиночные прямые нити [A18].

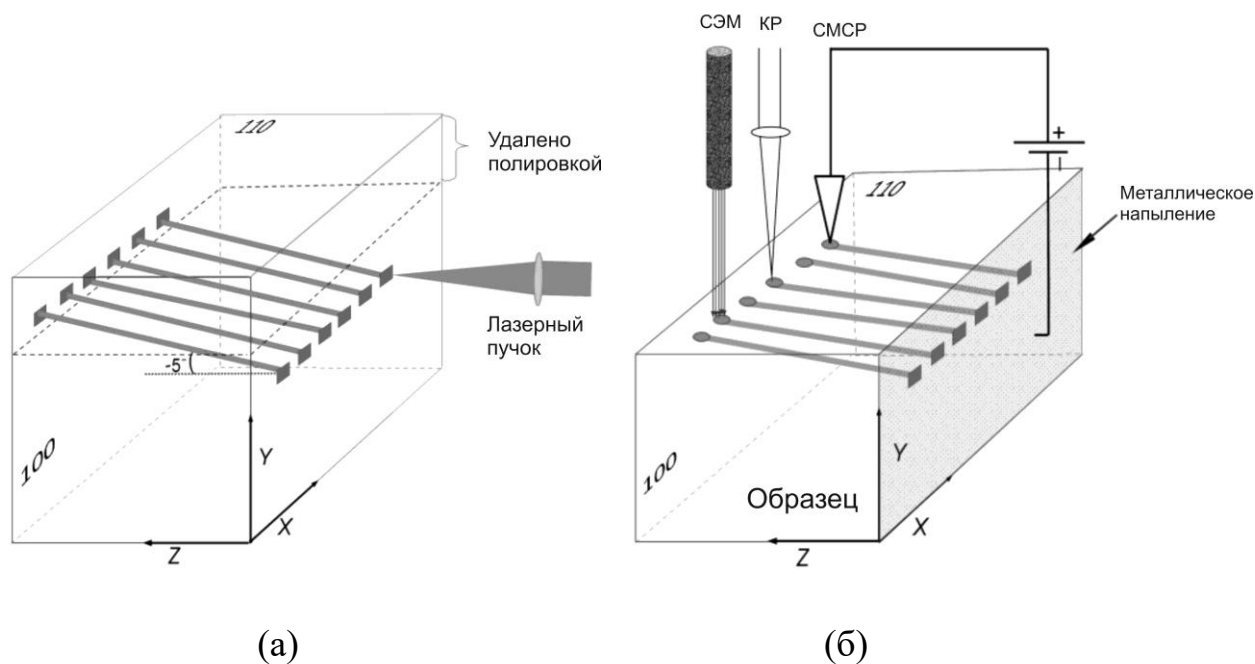


Рис. 10. Схема подготовки образца и изучения внутренней структуры графитизированных нитей: а) создание нитей (часть алмазного кристалла, удаленная при механической полировке, показана пунктирной линией), б) исследования поперечного сечения пластины методами СЭМ, КР-спектроскопии и СМСР.

Рисунок 10 иллюстрирует процедуру подготовки образца к исследованию на примере серии прямых нитей, проходящих сквозь алмазный

кристалл, что позволяло также измерить их электрическое сопротивление. Небольшой наклон нитей к полируемой грани ($\sim 5^\circ$) снижал требования к точности контроля процесса полировки и позволял получать квази-продольные сечения сразу нескольких нитей, созданных внутри кристалла. На грань алмазного кристалла с сохранившимися торцами нитей напылялся тонкий слой меди и приклеивался заземляющий электрод.

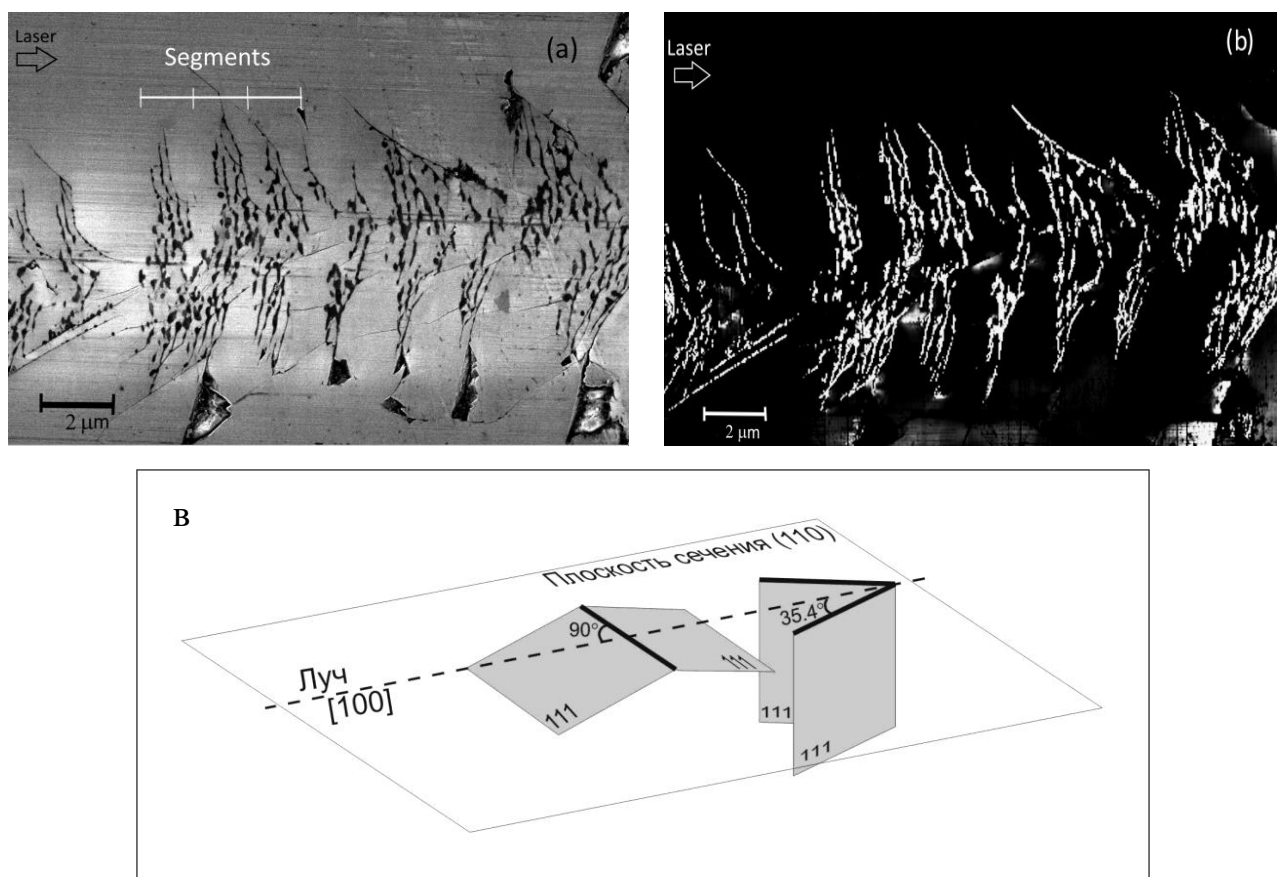


Рис. 11. а) СЭМ изображение центральной части квази-продольного сечения нити ($\tau=5$ пс), б) СМЭП карта того же участка сечения нити, в) схема расположения алмазных плоскостей $\{111\}$.

На СЭМ изображениях поперечного сечения графитизированной нити (см. **Рис. 11а**) отчетливо видны темные нитевидные структуры, которые могут быть интерпретированы как включения некоего материала или трещины в исходной алмазной матрице. Карта распределения локальной электропроводности на том же участке поверхности (см. **Рис. 11б**) демонстрирует похожую, но инвертированную по яркости картину, где на темном фоне, типичном для имеющего низкую электропроводность алмаза, видны светлые, хорошо проводящие нитевидные структуры. Данные структуры точно соответствуют темным структурам на СЭМ изображении, и могут быть однозначно интерпретированы как графитовые включения. Эти включения

имеют длину несколько микрон и располагаются либо перпендикулярно лазерному лучу (оси нити), либо под углом около 35° к ней.

На **Рис. 11в** показана схема расположения предпочтительных плоскостей растрескивания алмаза (т.е. плоскостей $\{111\}$ [28]) относительно плоскости сечения. Наблюдаемые выходы графитовой фазы на плоскость сечения полностью соответствуют ожидаемому расположению трещин параллельных плоскостям $\{111\}$. Важной особенностью внутренней структуры данных нитей, как и других нитей, созданных ультракороткими лазерными импульсами, является группировка графитовых нанопластин в кластеры (далее - “микросегменты”), боковые границы которых задаются наклонными нанопластинами.

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

Внутренняя структура нитей кардинально трансформируется при увеличении длительности импульса до 10 нс (**Рис. 12**). Это выражается, прежде всего, в многократном уменьшении числа генерируемых графитовых нанопластин и в исчезновении кластеров-“микросегментов”. При этом, возникшие нанопластины выстраиваются в непрерывную последовательную “цепочку” со сравнительно редкими расщеплениями. Ориентация нити и плоскости сечения на **Рис. 12** совпадают с аналогичными параметрами на **Рис. 11**, поэтому для нее справедлива и схема на **Рис. 11в**. Средняя толщина графитовых нанопластин (250 нм) несколько превышает значения, характерные для ультракоротких импульсов (100-200 нм).

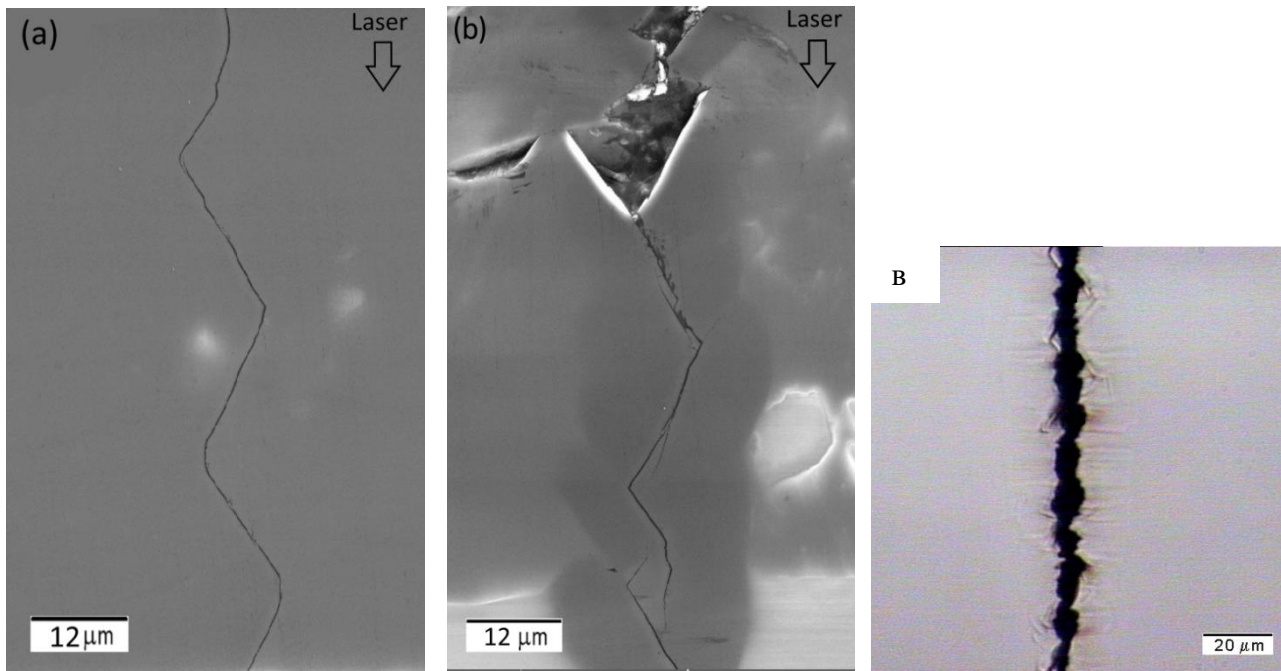


Рис. 12. (а-б) СЭМ изображения квази-продольного сечения нити ($\tau=10$ нс, 15 мкм/сек, 10 мкДж) ориентированной вдоль направления $[100]$ для плоскости сечения (110) , (в) оптическое изображение нити.

Представленные результаты комплексного исследования сечения графитизированной пластины и нитей свидетельствуют о том, что бóльшую часть видимой в оптический микроскоп лазерно-модифицированной области занимает исходная алмазная матрица. Возникший нанокристаллический графит локализован внутри нанотрещин и формирует графитовые нанопластины, которые контактируют друг с другом, образуя единую трехмерную проводящую сеть.

Сложная гетерофазная природа графитизированных микроструктур естественным образом объясняет отмеченный многими исследователями факт, что среднее удельное сопротивление этих микроструктур (нитей) на несколько порядков превышает удельное сопротивление графита, из которого эти нити состоят согласно данным КР спектроскопии. Следующий закономерный шаг заключается в том, чтобы попытаться сделать количественное предсказание величины электрического сопротивления графитизированных нитей исходя из имеющейся информации о реальной внутренней структуре лазерно-модифицированного материала. **Раздел 3.4** суммирует результаты измерений электрического сопротивления нитей, созданных при различных условиях облучения, и сопоставляет их с известными деталями внутренней структуры.

Одним из важных результатов исследования стало обнаружение отчетливой тенденции к снижению удельного сопротивления при увеличении длительности импульса от 150 фс до 5 пс, и далее до 10 нс (см. Таблицу 2).

Наблюдаемое падение удельного сопротивления на три порядка величины лишь отчасти можно объяснить увеличением толщины графитовых нанопластинок с 80 нм до 250 нм.

Таблица 2. Зависимость удельного сопротивления нитей от длительности лазерных импульсов

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

Сравнительно простая конфигурация графитовых нанопластин, образующих нить, созданную 10 нс импульсами (см. **Рис.12**), позволила создать для нее реалистичную электрическую модель. В рамках этой модели, графитовые нанопластины образуют сплошную проводящую “ленту” толщиной ~250 нм и шириной ~7.6 мкм (средняя видимая толщина нити). “Лента” периодически изгибается, что увеличивает ее длину по сравнению с длиной нити примерно в 1.2 раза. Исходя из измеренного в эксперименте сопротивления нити, было рассчитано удельное сопротивление проводящей “ленты” (1.4 мОм см), которое оказалось очень близко к известным значениям для поликристаллического графита (0.8÷1 мОм см [15]). Этот результат позволяет рассчитывать на успешное решение и обратной задачи, т.е. вычисление электрического сопротивления нити исходя из удельного сопротивления графита, толщины и длины нити, а также толщины образующих ее графитовых нанопластин. Применительно к нитям, сформированным ультракороткими лазерными импульсами, проведение подобных расчетов на данный момент не представляется возможным в связи с их более сложной внутренней структурой.

В **Главе 4** предложена модель распространения термостимулированной трещино-зависимой волны графитизации, позволяющая объяснить большинство выявленных фактов и закономерностей лазерного микроструктурирования алмаза. В основе данной модели лежат два утверждения. Во-первых, модель постулирует, что лазерно-индуцированный фазовый переход в объеме алмаза обусловлен высокотемпературным нагревом алмазного слоя, прилегающего к границе ранее модифицированной области, причем данный нагрев обеспечивается главным образом теплопередачей от графитовых включений, эффективно поглощающих видимое и ИК лазерное

излучение. Аналогичный механизм обеспечивает смещение нижней границы графитового “поршня” при лазерной абляции поверхности алмаза и обеспечивает непрерывность распространения волны графитизации. Термостимулированный фазовый переход может быть инициирован лазерными импульсами различной длительности и при сравнительно низкой интенсивности, не достигающей порога оптического пробоя материала. Термостимулированный механизм графитизации объясняет и отсутствие влияния длительности лазерного импульса в диапазоне 150 фс – 5 пс на скорость фронта графитизации, поскольку такие вариации длительности не оказывают заметного влияния на растекание тепла и динамику температуры на фронте графитизации.

Во-вторых, предполагается, что микротрещины, являющиеся результатом интенсивного растрескивания алмазной матрицы вокруг графитовых включений, способны инициировать термостимулированную фазовую трансформацию алмаз→графит так же, как это наблюдается на поверхности алмазных кристаллов и внутри микропустот/дефектов при квазистационарном нагреве [29-30]. В последнем случае, процесс графитизации начинается с возникновения точечных графитовых “зародышей”, число и размер которых растет во времени вплоть до полного заполнения поверхности. Логично предположить, что внутренняя поверхность микротрещин также содержит многочисленные точечные “центры активации”, способные инициировать процесс фазового перехода и создать отдельную нано-размерную графитовую область. Каждая такая область растет не только вдоль поверхности трещины, но и вглубь алмаза, преимущественно вдоль направлений [110], для которых характерна минимальная энергия активации фазового перехода.

Сочетание двух представленных постулатов и определяет процесс распространения лазерно-индуцированной волны графитизации в объеме алмаза, схематично проиллюстрированный на **Рис. 13** [A9] для случая ориентации лазерного пучка

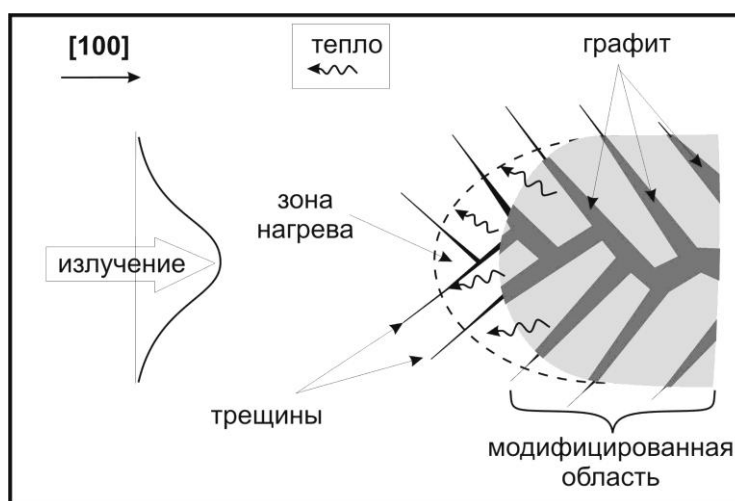


Рис. 13. Схематическое изображение термостимулированной трещинно-зависимой волны графитизации при распространении лазерного пучка вдоль оси [100].

параллельно алмазной оси [100]. Скорость волны графитизации в этом случае задается толщиной алмазного слоя, нагреваемого очередным лазерным импульсом за счет рассеяния тепла до температуры, обеспечивающей инициацию фазового перехода на “центрах активации”, расположенных внутри микротрещин. Единственными факторами, влияющими на скорость движения волны графитизации в рамках данной модели, являются теплофизические свойства алмаза и плотность энергии в падающем лазерном излучении. Ориентация лазерного пучка внутри кристалла влияет на конфигурацию микротрещин и возникающих внутри них графитовых нанопластин, но не на скорость волны графитизации, в отличие от случая квазистационарного изотропного нагрева. Для того, чтобы выяснить характер зависимости толщины высокотемпературного слоя алмаза от плотности энергии было проведено численное моделирование процесса рассеяния тепла.

Численная модель описывала одномерный тепловой поток вблизи границы полубесконечной графитовой области, облучаемой одиночным лазерным импульсом через полубесконечную непоглощающую алмазную область с учетом температурной зависимости теплофизических свойств нанокристаллического графита и алмаза. Предполагалось, что объемный рост наноразмерных графитовых включений можно характеризовать линейной скоростью графитизации вдоль оси [110], т.е. по наиболее “быстрому” направлению при квазистационарном нагреве, используя закон Аррениуса [7]. Согласно расчетам, характерная продолжительность процесса рассеяния тепла в алмазе после ультракороткого лазерного импульса составляет ~ 1 нс. Учитывая столь малую продолжительность нагрева, для получения заметного результата при лазерно-индуцированной графитизации необходимы намного более высокие температуры ($4000\div 4500^\circ\text{C}$) и скорости графитизации (>10 нм/нс), чем при квазистационарном нагреве. Учитывая, что реакция алмазной матрицы на расширение модифицированного материала вызывает появление сжимающих напряжений, расчеты проводились для двух предельных случаев внешнего давления: $P=0$ ГПа и $P=10$ ГПа. Основываясь на расчетной динамике изменения температуры алмаза вблизи фазовой границы и известной зависимости скорости графитизации от температуры и внешнего давления $V_{gr}(T,P)$, была сделана оценка толщины сформированного графитового слоя на разных расстояниях от фазовой границы путем вычисления интеграла $\int_0^\infty V_{gr}(T,P) dt$.

Из-за экспоненциальной зависимости скорости графитизации от температуры, вблизи графита формируется резко очерченная область алмаза, за

пределами которой графитизация практически невозможна. Для определенности принималось, что толщина графитизованного за один импульс алмазного слоя определяется границей зоны, внутри которой толщина графитового слоя на стенках микротрещин превышает 10 нм. На **Рис. 2** представлены результаты расчетов скорости лазерно-индуцированной графитизации для нескольких значений плотности лазерной энергии в сравнении с имеющимися экспериментальными данными. Модельные кривые идут параллельно усредненным экспериментальным данным, но немного сдвинуты от относительно них, что легко объяснить целым рядом допущений, принятых в численной модели.

Глава 5 содержит примеры практических применений графитизованных микроструктур внутри алмаза, реализованных экспериментально в рамках диссертационной работы. В **разделе 5.1** представлены прототипы алмазных детекторов ионизирующего излучения и элементарных частиц, имеющих трехмерную архитектуру электродов. Электроды, глубоко проникающие в ионизируемый объем и располагающиеся на расстоянии, намного меньшем длины сбора заряда, позволяют увеличить объем детектора и его чувствительность без потери эффективности сбора заряда, а также повысить стабильность работы детектора на фоне генерации структурных дефектов интенсивными высокоэнергетичными пучками частиц/излучений.

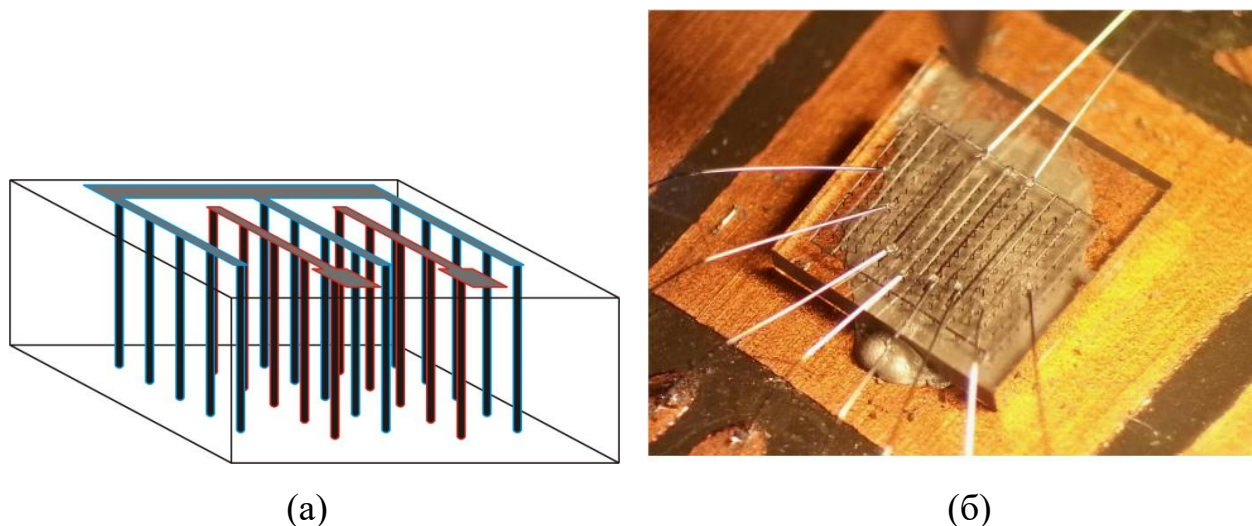


Рис. 14. а) Схема расположения заглубленных электродов в многоканальном алмазном 3D детекторе, б) оптическое изображение 8-канального алмазного 3D детектора, подключенного к измерительной аппаратуре.

Конфигурация нитевидных заглубленных электродов и поверхностных проводящих дорожек, образующих 8-канальный алмазный детектор, а также оптическое изображение прототипа такого детектора, показаны на **Рис. 14**.

Заглубленные электроды, выходящие на одну из граней алмазного кристалла, формировались с помощью ультракоротких лазерных импульсов, а соединяющие их поверхностные дорожки – с помощью наносекундных импульсов эксимерного KrF лазера. Все нечетные вертикальные ряды электродов были объединены в одну группу, соединенную с землей, а на четные ряды по отдельности подавалось напряжение до 300 В. Для тестирования созданных прототипов детекторов использовался ^{90}Sr β -источник, генерировавший электроны с максимальной энергией 2.28 МэВ, а также 6 МВ генератор Ван де Граафа, формировавший микропучки протонов с энергией 4.5 МэВ. Высокоэнергетические частицы, попадавшие внутрь алмаза, порождали свободные электроны, движение которых в электрическом поле формировало электрический импульс во внешней цепи.

Полученные зависимости количества электрических импульсов от заряда, соответствующего данным импульсам, позволяли определить среднее значение собираемого заряда. На основании сравнения этих данных с теоретически предсказанным средним количеством создаваемых высокоэнергетической частицей свободных электронов, определялась интегральная эффективность сбора заряда детектором, которая составляла 90-100%. При перемещении и повороте оси источника β -частиц была подтверждена возможность использования многоканального алмазного детектора для определения пространственной локализации источника ионизирующих частиц. Пространственное “картирование” локальной эффективности сбора заряда при облучении детектора микропучками протонов показало снижение величины данного параметра в непосредственной близости к электроду, а также его высокую чувствительность к полярности потенциала на электроде, предположительно, из-за лазерно-индуцированных структурных дефектов в алмазе.

В разделе 5.2 описана возможность применения лазерно-индуцированных заглубленных электродов для создания высокоэффективных фотопроводящих алмазных антенн (ФПА) импульсного терагерцового излучения. Облучение ФПА ультракоротким лазерным импульсом вызывает фотовозбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости; наведенная кратковременная проводимость материала приводит к формированию в нем короткого токового импульса и излучению пакета электромагнитных волн, соответствующих терагерцовому диапазону спектра. Максимальная интенсивность генерируемого ТГц импульса возрастает пропорционально квадрату напряженности электрического поля внутри ФПА.

Интерес к использованию алмаза в качестве материала для ФПА обусловлен его рекордной диэлектрической прочностью (2000 кВ/см), а также сверхвысокой теплопроводностью (25 Вт/см К) и темновым сопротивлением (10^{18} Ом см), однако этот потенциал не может быть реализован в полной мере при возбуждении тонкого поверхностного слоя алмазного ФПА УФ излучением.

Недавно было показано [31], что эффективное фотовозбуждение в алмазе, содержащем достаточно большое количество азотной примеси, может быть инициировано квантами света с энергией намного меньшей ширины запрещенной зоны, причем в поглощении лазерного излучения участвует весь объем кристалла. Располагая заглубленные электроды с разными потенциалами близко друг к другу и выводя их на различные грани алмазной пластины, можно значительно увеличить предельную напряженность электрического поля внутри ФПА без риска атмосферного пробоя между электродами.

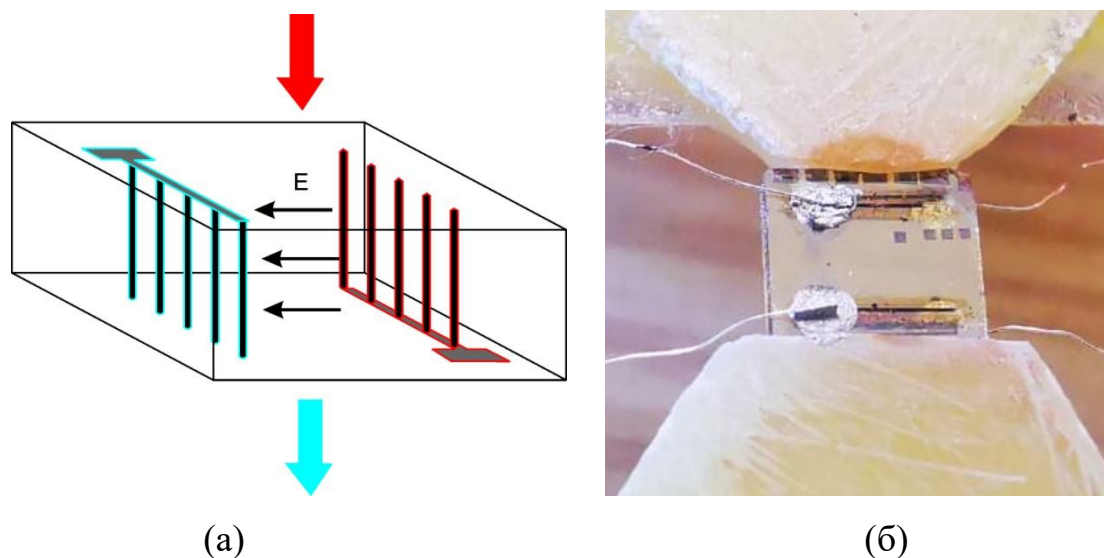


Рис. 15. а) Схема расположения заглубленных электродов в алмазной ФПА (единичный модуль), б) фото прототипа алмазной ФПА, подготовленной к тестированию.

В эксперименте был реализован прототип алмазной ФПА с заглубленными графитовыми электродами, схема расположения которых показана на **Рис. 15а**. Электрическое поле в объеме алмазного кристалла создавалось между двумя периодическими решетками, составленными из прямых параллельных графитизированных нитей, при приложении к ним высоковольтной разности потенциалов. Технология создания, как заглубленных электродов, так и соединяющих их поверхностных дорожек, была идентична той, что использовалась при производстве алмазных детекторов ионизирующих частиц. Реализованный прототип алмазной ФПА (см. **Рис. 15б**) на базе НРНТ

алмаза ($3.5 \times 3.5 \times 0.4 \text{ мм}^3$) содержал две пары решеток (межэлектродное расстояние внутри решетки – 200 мкм, межрешеточное расстояние – 2.4 мм). Одна пара решеток была сформирована с помощью 330 фс лазерных импульсов; электрическое сопротивление одного заглубленного электрода составляло в среднем 980 кОм. Вторая пара решеток была сформирована с помощью 10 нс импульсов; электрическое сопротивление одного заглубленного электрода составляло всего около 3.6 кОм.

Измерения не обнаружили влияния электрического сопротивления заглубленных электродов на энергию ТГц импульсов при идентичных условиях облучения и приложенном напряжении. Энергия ТГц импульсов нелинейно росла с увеличением энергии лазерных импульсов, демонстрируя характерный для ФПА эффект насыщения. Увеличение разности потенциалов на решетках также приводит к повышению энергии ТГц импульсов: в полном соответствии с теорией, зависимость близка к квадратичной функции. Из-за возникновения тока утечки при достижении некоторого критического значения разности потенциалов между парными решетками, дальнейшее повышение напряжения не приводило к росту энергии ТГц излучения. Для избежания эффекта утечки тестирование прототипа проводилось при максимальном уровне напряжения 1500 В. Проведенные испытания доказывают работоспособность идеи использования заглубленных электродов в алмазной ФПА. Однако, на пути реализации мощного алмазного излучателя ТГц импульсов предстоит решить вопрос о механизме появления тока утечки и выработке технического решения для повышения величины критического напряжения, вызывающего утечку.

Раздел 5.3 демонстрирует возможность использования лазерного микроструктурирования алмаза для создания фотонных структур, способных работать в ИК и ТГц области спектра, на примере алмазного фотонного кристалла, обеспечивающего модуляцию спектра пропускания для ИК излучения [A8]. В ходе экспериментов внутри монокристаллического CVD алмаза ультракороткими лазерными импульсами создавались периодические решетки с периодом $\Lambda=4$ мкм, состоящие из параллельных графитизированных нитей диаметром ~ 1.8 мкм. Всего было создано четыре решетки с латеральными размерами 150×150 мкм, содержащие разное количество рядов (слоев): $N_y=1, 2, 4$ и 8 . В экспериментах измерялся спектр пропускания микроструктур, используя ИК-Фурье-спектрометр TENSOR 27, интегрированный с ИК-микроскопом HYPERION 1000.

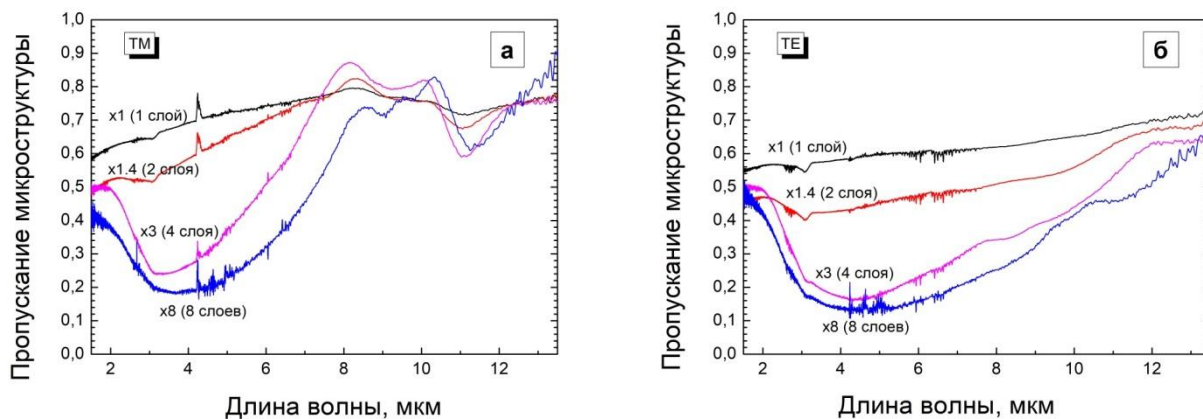


Рис. 16. ИК спектры пропускания периодических микроструктур с различным количеством слоев: а) ТМ мода, б) ТЕ мода.

В исследованном диапазоне длин волн (1.5-14 мкм), спектр пропускания алмаза содержит характерный минимум в диапазоне 2-6 мкм, обусловленный интенсивным 2-фононным поглощением. С учетом этого, собственное пропускание каждой из созданных периодических микроструктур определялось путем деления измеренной величины пропускания соответствующего микроструктурированного участка алмазной пластины на пропускание необлученного участка пластины на той же длине волны. Увеличение количества слоев сопровождалось снижением среднего пропускания микроструктур, поэтому для удобства сравнения их спектров использовалась дополнительная калибровка (т.е. деление на индивидуально подобранный коэффициент). Одновременно с увеличением количества слоев нарастала модуляция спектров пропускания (Рис. 16), зависящая от поляризации падающего излучения: ТЕ (вектор электрического поля ориентирован перпендикулярно нитям) или ТМ (вектор электрического поля ориентирован параллельно нитям).

Специальное исследование ИК спектров пропускания сплошных графитизированных микропластин различной толщины позволило определить зависящий от длины волны комплексный показатель преломления лазерно-модифицированного материала, соответствующий модели Друде–Лоренца. Эти данные были в дальнейшем использованы для численного моделирования спектров пропускания 4-слойной микроструктуры для ТЕ и ТМ мод. Смоделированные спектры имеют те же характерные особенности, что и экспериментальные спектры: широкий минимум на $\lambda=4$ мкм для обеих поляризационных мод и дополнительный минимум между 10 мкм и 12 мкм для поляризации ТМ.

В разделе 5.4 рассмотрены особенности создания пустотелых микроструктур внутри алмаза с помощью селективного термического окисления модифицированного материала в присутствии газообразного кислорода. Данная методика тестировалась на примере формирования высокоаспектных пустотелых каналов в результате высокотемпературного (600°C) отжига в воздушной атмосфере графитизированных нитей, выходящих на поверхность алмазного кристалла. Процесс отжига периодически прерывался для измерения текущей длины пустотелых каналов. Исходя из этих измерений, скорость удаления модифицированного материала слегка снижалась по мере роста пустотелого канала: с ~ 0.6 мкм/час на начальной стадии до ~ 0.4 мкм/час на заключительном этапе вплоть до прекращения отжига, когда средняя длина каналов достигла 100 мкм. Рост длины каналов сопровождался увеличением их диаметра возле поверхности кристалла с ~ 2 мкм до ~ 4 мкм, что указывает на ограниченную степень селективности процесса травления: соотношение скоростей окисления лазерно-модифицированного материала и алмаза составляет примерно 100:1. Этот результат обусловлен использованием сравнительно высокой температурой отжига (600°C), которая обеспечивает удаление внутри модифицированного материала не только графитовых нанопластинок, но и алмазных прослоек между ними.

В **Заключении** перечислены основные результаты диссертации:

1) Установлено, что облучение лазерно-модифицированной области внутри алмаза лазерными импульсами вызывает непрерывный рост данной области навстречу лазерному пучку, если плотность энергии на границе области находится в пределах определенного диапазона. Для ультракоротких лазерных импульсов (130 фс – 5 пс) нижняя граница диапазона соответствует уровню 0.35 Дж/см^2 , верхняя граница определяется многоимпульсным порогом оптического пробоя ($1 \div 3 \text{ Дж/см}^2$).

2) Скорость непрерывного движения фронта графитизации для ультракоротких лазерных импульсов достигает 100-200 нм/имп и определяется локальной плотностью лазерной энергии на фронте и ориентацией алмазного кристалла относительно лазерного пучка.

3) Обнаружено, что при создании протяженных графитизированных микроструктур отсутствует строгая корреляция между перемещением лазерной каустики и движением фронта графитизации. Это проявляется в виде ряда специфических эффектов, включая постепенное замедление фронта

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

4) Изучена внутренняя структура лазерно-модифицированных областей различной формы, которые представляют собой наноструктурированную смесь двух углеродных фаз: алмаза и графита. Установлено, что графитовая фаза локализуется в виде пластинок с характерной толщиной 100-250 нм, расположенных параллельно одной из {111} плоскостей алмаза и объединенных в единую проводящую сеть. Взаимная конфигурация графитовых пластин в нитях зависит от кристаллографической ориентации нити и длительности лазерного импульса.

5) Разработана модель термостимулированной трещинно-зависимой волны графитизации, согласно которой фазовый переход алмаз→графит происходит внутри тонкого алмазного слоя, нагреваемого до сверхвысоких температур (>3500-4500°C) благодаря рассеянию тепла от возникших ранее поглощающих графитовых включений. Фазовый переход инициируется на многочисленных “активных центрах” графитизации внутри имеющихся микротрещин.

6) Создана и протестирована серия прототипов алмазных детекторов ионизирующих частиц с трехмерной архитектурой электродов, показавших близкую к 90-100% интегральную эффективность сбора заряда.

7) Экспериментально реализованы три дополнительные перспективные применения лазерной технологии микроstructuring объема алмаза, включая создание фотопроводящих ТГц антенн с заглубленными электродами, фотонных устройств, а также 3D пустотелых микроструктур внутри алмазных кристаллов.

Список публикаций автора по теме диссертации:

- A1. Kononenko, T.V. Microstructuring of diamond bulk by IR femtosecond laser pulses/ T.V.Kononenko, M.Meier, M.S.Komlenok, S.M.Pimenov, V.Romano, V.P.Pashinin, V.I.Konov// Applied Physics A. – 2008. – Т. 90. – С.645-651
- A2. Kononenko, T.V. Femtosecond laser microstructuring in the bulk of diamond/ T.V. Kononenko, M.S. Komlenok, V.P. Pashinin, S.M. Pimenov, V.I. Konov,

- M. Neff, V. Romano, W. Lüthy// *Diamond and Related Materials*. – 2009. – Т. 18. – С.196-199
- A3. Neff, M. Femtosecond laser writing of buried graphitic structures in bulk diamond/ M.Neff, T.V.Kononenko, S.M.Pimenov, V.Romano, W.Luthy, V.I.Konov// *Applied Physics A*. – 2009. – Т. 97. – С.543-547
- A4. Kononenko, T.V. Three-dimensional laser writing in diamond bulk/ T.V. Kononenko, V.I.Konov, S.M. Pimenov, N.M. Rossukanyi, A.I. Rukovishnikov, V. Romano// *Diamond and Related Materials*. – 2011. – Т. 20. – С.264-268
- A5. Kononenko, T.V. Peculiarities of laser-induced material transformation inside diamond bulk/ T.V. Kononenko, A.A. Khomich, V.I. Konov// *Diamond and Related Materials*. – 2013. – Т. 37. – С.50-54
- A6. Konov, V.I. Laser Micro- and Nanoprocessing of Diamond Materials/ V.I. Konov, T.V. Kononenko, V.V. Kononenko// *Optical Engineering of Diamond/ под общ. ред. R.Mildren, J.Rabeau, New York: Wiley, 2013. – С.385-444.*
- A7. Kononenko, T. All-carbon detector with buried graphite pillars in CVD diamond/ T. Kononenko, V. Ralchenko, A. Bolshakov, V. Konov, P. Allegrini, M. Pacilli, G. Conte, E. Spiriti// *Applied Physics A*. – 2014. – Т. 114. – С.297-300
- A8. Kononenko, T. V. Diamond photonic crystals for the IR spectral range/ T. V. Kononenko, P. N. Dyachenko, V. I. Konov// *Optics Letters*. – 2014. – Т. 39. – С.6962-6965
- A9. Kononenko, T.V. Graphitization wave in diamond bulk induced by ultrashort laser pulses/ T.V. Kononenko, E.V. Zavedeev, V.V. Kononenko, K.K. Ashikkalieva, V.I. Konov// *Applied Physics A*. – 2015. – Т. 119. – С.405-414
- A10. Conte, G. Three-dimensional graphite electrodes in CVD single crystal diamond detectors: Charge collection dependence on impinging beta-particles geometry/ G. Conte, P. Allegrini, M. Pacilli, S. Salvatori, T. Kononenko, A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Konov// *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research*. – 2015. – Т. 799. – С.10-16
- A11. Conte, G. Buried Graphite Pillars in Single Crystal CVD Diamond: Sensitivity to Electrons/ G. Conte, P. Allegrini, M. Pacilli, S. Salvatori, D.M. Trucchi, T. Kononenko, A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Konov// материалы 3-й международной конференции Radiation and Applications in Various Fields of Research (Будва, Черногория, 8-12 июня, 2015 г.). – Ниш, 2015. – С.359-364
- A12. Ashikkalieva, K.K. Direct observation of graphenic nanostructures inside femtosecond-laser modified diamond/ K.K. Ashikkalieva, T.V. Kononenko, E.A. Obratsova, E.V. Zavedeev, A.A. Khomich, E.E. Ashkinazi, V.I. Konov// *Carbon*. – 2016. – Т. 102. – С.383-389
- A13. Кононенко, Т.В. Деформация лазерного пучка при создании графитовых микроструктур в объеме алмаза/ Т.В. Кононенко, Е.В. Заведеев// *Квантовая электроника*. – 2016. – Т. 46. – С.229–235

- A14. Ашкинази, Е.Е. Методы обработки алмаза/ Е.Е. Ашкинази, В.В.Кононенко, Т.В.Кононенко// Углеродная фотоника/ под общ. ред. В.И.Конова. – Москва: Наука, 2017. – С.152-203.
- A15. Ashikkalieva, K.K. Graphitization wave in diamond induced by uniformly moving laser focus/ К.К. Ashikkalieva, Т.В. Kononenko, V.I. Konov// Optics and Laser Technology. – 2018. – Т. 107. – С.204–209
- A16. Girolami, M. Investigation with β -particles and protons of buried graphite pillars in single-crystal CVD diamond/ M. Girolami, G. Conte, D.M. Trucchi, A. Bellucci, P. Oliva, T. Kononenko, A. Khomich, A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Konov, N. Skukan, M. Jakšić, I. Sudić, W. Kada, S. Salvatori// Diamond and Related Materials. – 2018. – Т. 84. – С.1–10
- A17. Khomich, A.A. Very long laser-induced graphitic pillars buried in single-crystal CVD diamond for 3D detectors realization/ A.A. Khomich, K.K. Ashikkalieva, A.P. Bolshakov, T.V. Kononenko, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, P. Oliva, G. Conte, S. Salvatori// Diamond and Related Materials – 2018. – Т. 90. – С.84-92
- A18. Ashikkalieva, K.K. Nanostructured interior of laser-induced wires in diamond/ K.K. Ashikkalieva, T.V. Kononenko, E.A. Obratsova, E.V. Zavedeev, E.E. Ashkinazi, A.A. Mikhutkin, A.A. Khomich, V.I. Konov// Diamond and Related Materials. – 2019. – Т. 91. – С.183–189
- A19. Rossi, M.C. Phase transition, structural defects and stress development in superficial and buried regions of femtosecond laser modified diamond/ M.C. Rossi, S. Salvatori, G. Conte, T. Kononenko, V. Valentini// Optical Materials. – 2019. – Т. 96. – С.109214
- A20. Salvatori, S. Diamond detector with laser-formed buried graphitic electrodes: micron-scale mapping of stress and charge collection efficiency/ S. Salvatori, P. Oliva, M.C. Rossi, G. Conte, T.V. Kononenko, M.S. Komlenok, A.A. Khomich, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, G. Provatas, M. Jaksic// IEEE Sensors Journal. – 2019. – Т. 19. – С.11908-11917
- A21. Ashikkalieva, K.K. Internal structure and conductivity of laser-induced graphitized wires inside diamond/ K.K. Ashikkalieva, T.V. Kononenko, E.E. Ashkinazi, E.A. Obratsova, A.A. Mikhutkin, A.A. Timofeev, V.I. Konov// Diamond and Related Materials. – 2022. – Т. 128. – С.109243.

Список литературы:

1. Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films/ под общ. ред. M Prelas, G Popovici, L K Bigelow. – New York: CRC Press, 1997. – 1232 с.
2. Migulin, V.V. Oxygen-assisted laser cutting and drilling of CVD diamond/ V. Migulin, V.G. Ralchenko, Y.J. Baik// Lasers in synthesis, characterization and processing of diamond, 1997, Tashkent, Uzbekistan.- Proceedings SPIE.. – 1998. – Т. 3484. – С.175-179.

3. Pimenov, S.M. Laser polishing of diamond plates/ S.M. Pimenov, V.V. Kononenko, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, S. Gloor, W. Lüthy, H.P. Weber, A.V. Khomich// *Applied Physics A*. – 1999. – T. 69. – C.81-88.
4. Ralchenko, V.G. Processing of CVD diamond with UV and green lasers/ V.G. Ralchenko, S.M. Pimenov, T.V. Kononenko, K.G. Korotoushenko, A.A. Smolin, E.D. Obratsova, V.I. Konov// *Proceedings of the Third International Conference, NIST, Gaithersburg, MD, USA, NIST Special Publications*. – 1995. – T. 885. – C.225–232.
5. Praver, S. Ion implantation of diamond and diamond films/ S. Praver// *Diamond and Related Materials*. – 1995. – T. 4. – C.862-872.
6. Shimotsuma, Y. Three-dimensional nanostructuring of transparent materials by the femtosecond laser irradiation/ Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira, J. Qiu, P. G. Kazansky, K. Miura, K. Fujita, K. Hirao// *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. – 2006. – T. 1. – №3. – C.181-184
7. Davies, G. Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure/ G. Davies, T. Evans// *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1972. – T. 328. – C.413-427.
8. Evans, T. Etching of diamond surfaces with gases/ T. Evans, D.H. Sauter// *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical, Experimental and Applied Physics*. – 1961. – T. 6. – C.429-440.
9. Bundy, F.P. Melting of graphite at very high pressure/ F.P. Bundy// *The Journal of Chemical Physics*. – 1963. – T. 38. – C.618-630.
10. Vavilov, V.S. On structural transitions in ion-implanted diamond/ V.S. Vavilov, V.V. Krasnopevtsev, Y.V. Miljutin, A.E. Gorodetsky, A.P. Zakharov// *Radiation Effects*. – 1974. – T. 22. – C.141-143.
11. Kalish, R. The nature of damage in ion-implanted and annealed diamond/ R. Kalish, A. Reznik, K.W. Nugent, S. Praver// *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1999. – T. 148. – C.626-633.
12. Olivero, P. Direct fabrication of three-dimensional buried conductive channels in single crystal diamond with ion microbeam induced graphitization/ P. Olivero, G. Amato, F. Bellotti, O. Budnyk, E. Colombo, M. Jakšić, C. Manfredotti, Ž. Pastuović, F. Picollo, N. Skukan, M. Vannoni, E. Vittone// *Diamond and Related Materials*. – 2009. – T. 18. – C.870-876.
13. Orwa, J.O. Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond/ J.O. Orwa, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, S. Praver// *Physical Review B*. – 2000. – T. 62. – C.5461-5472.
14. Reznik, A. Kinetics of the conversion of broken diamond sp^3 bonds to graphitic sp^2 bonds/ A. Reznik, V. Richter, R. Kalish// *Physical Review B*. – 1997. – T. 56. – C.7930-7934.

15. Collier, L. J. The variation with temperature of the electrical resistance of carbon and graphite between 0°C and 900°C/ L. J. Collier, W.S. Stiles, G.A. Taylor// Proceedings of the Physical Society. – 1939. – Т. 51. – С.147-152.
16. Rothschild, M. Excimer laser etching of diamond and hard carbon films by direct writing and optical projection/ M. Rothschild, C. Arnone, D.J. Ehrlich// Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena. – 1986. – Т. 4. – С.310-314.
17. Wu, Q. Raman investigation of amorphous carbon in diamond film treated by laser/ Q. Wu, L. Yu, Y. Ma, Y. Liao, R. Fang, L. Zhang, X. Chen, K. Wang// Journal of Applied Physics. – 2003. – Т. 93. – С.94-100
18. Кононенко, В.В. Влияние длительности импульса на графитизацию алмаза в процессе лазерной абляции/ В.В. Кононенко, Т.В. Кононенко, С.М. Пименов, М.Н. Синявский, В.И. Конов, Ф. Даусингер// Квантовая Электроника. – 2005. – Т. 35. – №3. – С.252-256
19. Kononenko, T. Processing of polycrystalline diamond surface by IR laser pulses without interior damage/ T. Kononenko, P. Pivovarov, A. Khomich, R. Khmelnsky, V. Plotnichenko, V. Konov// Optics and Laser Technology. – 2019. – Т. 117. – С.87-93
20. Klein, C.A. Thresholds for dielectric breakdown in laser-irradiated diamond/ C.A. Klein, R. DeSalvo// Applied Physics Letters. – 1993. – Т. 63. – С.1895-1897.
21. Stuart, B.C. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics/ B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry// Physical Review B. – 1996. – Т. 53. – С.1749-1761.
22. Tien, A.-C. Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration/ A.-C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, G. Mourou// Physical Review Letters. – 1999. – Т. 82. – С.3883-3886.
23. Kononenko, T.V. Ablation of CVD diamond with nanosecond laser pulses of UV-IR range/ T.V. Kononenko, V.G. Ralchenko, I.I. Vlasov, S.V. Garnov, V.I. Konov// Diamond and Related Materials. – 1998. – Т. 7. – С.1623-1627
24. Kononenko, V.V. Photoinduced graphitization of diamond/ V.V. Kononenko, V.M. Gololobov, T.V. Kononenko, V.I. Konov// Laser Physics Letters. – 2014. – Т.12. – С.016101(1-5).
25. Chen, Y.-C. Laser writing of coherent colour centres in diamond/ Y.-C. Chen, P.S. Salter, S. Knauer, L. Weng, A.C. Frangeskou, C.J. Stephen, S.N. Ishmael, P.R. Dolan, S. Johnson, B.L. Green, G.W. Morley, M.E. Newton, J.G. Rarity, M.J. Booth, J.M. Smith// Nature Photonics. – 2017. – Т. 11. – С.77-80.
26. Strekalov, V.N. Early stages of laser graphitization of diamond/ V.N. Strekalov, V.I. Konov, V.V. Kononenko, S.M. Pimenov// Applied Physics A. – 2003. – Т. 76. – С.603-607

27. Akahama, Y. High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250GPa: Method for pressure determination in the multimegabar pressure range/ Y. Akahama, H. Kawamura// Journal of Applied Physics. – 2004. – T. 96. – C. 3748-3751.
28. Telling, R.H. Theoretical strength and cleavage of diamond/ R.H. Telling, C.J. Pickard, M.C. Payne, J.E. Field// Physical Review Letters. – 2000. – T. 84. – C.5160-5163.
29. Howes, V.R. The graphitization of diamond/ V.R. Howes// Proceedings of the Physical Society. – 1962. – T. 80. – C.648-662.
30. Khmel'nitsky, R.A. Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure/ R.A. Khmel'nitsky, A.A. Gippius// Phase Transitions. – 2014. – T. 87. – C.175-192.
31. Chizhov, P.A. Photoconductive terahertz generation in nitrogen-doped single-crystal diamond/ P.A. Chizhov, M.S. Komlenok, V.V. Kononenko, V.V. Bukin, A.A. Ushakov, V.V. Bulgakova, A.A. Khomich, A.P. Bolshakov, V.I. Konov, S.V. Garnov// Optics Letters. – 2022. – T. 47. – C.86-89.