

На правах рукописи



**Кононенко Виталий Викторович**

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

Специальность 01.04.21 —  
«Лазерная физика»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Москва — 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук.

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

Официальные оппоненты: **Тимошенко Виктор Юрьевич**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
Московский государственный университет.

**Аракелян Сергей Мартиросович**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
Владимирский государственный университет.

**Вейко Вадим Павлович**,  
доктор технических наук, профессор,  
Университет ИТМО.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им.П.Н. Лебедева Российской академии наук

Защита состоится DD mmmmmmmm YYYU г. в XX часов на заседании диссертационного совета Д 002.063.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук по адресу: Москва, ул.Вавилова, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОФ РАН.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: Москва, ул.Вавилова, 38, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.063.01.

Автореферат разослан DD mmmmmmmm YYYU года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 002.063.01,  
д-р физ.-мат. наук

Кузькин Венедикт Михайлович

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы.

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

Интерес к изучению алмаза чрезвычайно возрос в начале 90-х годов прошлого столетия в связи с развитием методов его газофазного осаждения и за это время прошел две стадии. Первоначально он объяснялся уникальной комбинацией механических, теплофизических, оптических и электрических свойств этого кристалла. Благодаря этому алмаз считался незаменимым материалом во множестве экстремальных приложений и выступал как материал для силовой оптики [4; A1], материал для эффективного отвода тепла [5], основа для высоковольтных коммутаторов [6], материал для защиты от агрессивной среды [7], материал для метрологии ионизирующих излучений [8] и т.д.

Вышеперечисленные области применения алмаза, также, как и многие другие, нуждаются в подходящих инструментах обработки алмаза на микро и макроуровне. Одним из наиболее эффективных считается лазерная абляция – традиционный метод локального воздействия, который основан на импульсном нагреве и испарении поверхностного слоя мишени. Скорости удаления вещества, которые достигаются при абляции алмаза, характерны для абляции металлов и для наносекундного излучения составляют сотни нанометров [9]. Особенностью абляции алмаза является обязательная промежуточная графитизация [10]. При этом меняются не только оптические и электрические [11], но и химические свойства поверхности [12].

Эта способность алмаза локально перестраивать структуру под воздействием внешних воздействий очень важна, поскольку позволяет в принципе, при наличии подходящего инструмента, конструировать поверхность с заданными свойствами (кристаллической структурой, фазовым составом, электропроводностью). Эти фундаментальные возможности могут быть реализованы при наличии детальных знаний о механизмах передачи лазерной энергии в алмаз, механизмах и скоростях ее диссипации, зависимостях скорости абляции/графитизации от параметров импульсного излучения, свойствах графитизированной при абляции фазы, факторах, ограничивающих точность абляционного воздействия и возможности его контроля. Указанному кругу вопросов посвящены Главы 1 - 3 настоящей работы.

С того момента, как были изучены свойства азотно-вакансионных комплексов (NV центров) в алмазе [13], интерес к алмазу получил новое направление. На данный момент алмаз считается идеальной платформой для построения квантово-оптических микросхем оптического диапазона [14]. Такая микросхема в своей основе представляла бы нанокompозит - упорядоченный массив активных центров однофотонной эмиссии и графитизированных проводящих областей в алмазной матрице. Если подобное устройство будет реализовано, алмаз может существенно потеснить кремний, и стать основой элементной базы активных устройств квантовой оптики с уникальными характеристиками.

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

Принципиальная возможность лазерной модификации поверхности [15—17] и генерации дефектов в кристаллах [18—20], а также в стеклах [21; 22] известна достаточно давно. Возможность реализации аналогичных процессов в алмазе, который отличается высокой жесткостью кристаллической решетки и химической устойчивостью была нами впервые продемонстрирована в 2003 году [A2—A4]. Был обнаружен специфический режим лазерного воздействия, при котором плотность энергии ниже порога графитизации, однако травление не останавливается. Особенно интересно, что при этом скорость удаления материала кардинально падает - до величин менее  $10^{-3}$  нм за импульс. Именно этот фактор позволил ввести для описания этого режима термин «нанообляция» [A5], который закрепился в литературе. Важной особенностью данного режима является отсутствие заметной графитизации, т.е.  $sp^2$  гибридные связи если и возникают в результате лазерного воздействия, их количество очень мало и не вносит заметного вклада в оптическое поглощение поверхности. Далее в 2017 году нами обнаружен еще один ключевой аспект процесса нанообляции. Было показано, что в этом режиме в поверхностном слое алмаза формируются NV центры, причем, как нейтральные, так и отрицательно заряженные [A6]. Отметим, что ключевые результаты по нанообляции алмаза фемтосекундным излучением и сопровождающей ее генерации NV центров представлены в кандидатской диссертации Гололобова В.М. [23], в которой автор выступал в качестве научного руководителя.

Существует еще один режим лазерного воздействия на алмаз, который мы назвали аккумуляционной графитизацией [A7]. Особенность этого режима заключается в постепенном накоплении скрытых дефектов, которые развиваются при длительном облучении образца, благодаря чему видимая графитизация возникает после определенного инкубационного периода [24]. Отметим, что другие авторы, работая в этом режиме, также реализовали генерацию активных центров,

но в объеме алмаза [25]. Физика аккумуляционного режима ранее была практически не изучена, поскольку сложно характеризовать наноизменения в облученной зоне. Изучению наноабляции и аккумуляционной графитизации, как методам нанообработки и наномодификации поверхности алмаза посвящена большая часть диссертации (Главы 4,5,6).

### **Степень разработанности темы.**

Последние 30 лет благодаря технологиям осаждения вещества из газовой фазы алмаз является технологически доступным материалом [26]. Сегодня CVD монокристаллы удовлетворяют требованиям, необходимым для создания не только электронных [27] и фотонных [28], но и квантовых устройств [29].

Круг изучаемых на сегодняшний день явлений, связанных с алмазом, достаточно широк. Прежде всего, это физические процессы, связанные с фотоэмиссией [30; 31], фотовозбуждением [32–34; A8], мобильностью [35–37] и рекомбинацией [38; 39; A9] электронных носителей в алмазе. Следует также отметить развитие методов КР спектроскопии для исследования структуры углеродных материалов [40–42], изучение термической графитизации алмаза [43; 44], его окисления [45], методов его имплантации и отжига [A3; 46–49], электронно-лучевой и ионной обработки [50–54].

Первые эксперименты по лазерному разрушению природного монокристалла алмаза импульсным излучением датируются 1965 годом [10; 55] и, с тех пор в этом направлении накоплен большой экспериментальный материал [9; 56; 57], в котором многие пионерские результаты получены нами. В ходе выполнения работ по представляемой диссертации установлены основные закономерности испарительной абляции поверхности алмаза. В частности, изучены зависимости ее скорости от параметров лазерного облучения, исследованы свойства графитизированного слоя, разработаны методы прецизионного микроструктурирования поверхности алмаза [58].

Сегодня алмаз занимает все новые ниши. Наиболее масштабными направлениями, по видимому, являются нанофотоника и квантовая оптика. Ее основой становятся NV центры, которые позволяют оптически управлять и считывать свои спиновые состояния [13]. При этом время когерентности этих состояний порядка миллисекунд при комнатной температуре [59]. Отметим, что первоначально были обнаружены и исследованы NV центры естественного происхождения. В данный момент ключевой задачей является контролируемое и позиционируемое формирование этих дефектов.

Используя синтетический алмаз, удалось продемонстрировать его перспективы на многих важных направлениях, большинство из которых принципиально новые. Среди них: квантовая обработка информации [29], нелинейная алмазная фотоника [60], ближнепольная микроскопия на однофотонных источниках [61], алмазные детекторы излучения [62], зондовая магнитометрия [63] и пр. Созданы прототипы оптических наноэлементов на алмазе: однофотонные эмиттеры [63] и их матрицы [64], резонаторы [65] и световоды [66] на

фотонных кристаллах, интегрированные линзы [67] и волноводы [68]. Недавно продемонстрирована возможность позиционирования оптических центров в объеме кристалла с точностью около 50 нм [25] и в резонаторе [53]. Также была продемонстрирована возможность взаимодействия NV центров со светом, локализованным во внешних планарных волноводах [69] и во внешних волноводах, изготовленных с помощью лазерной полимеризации [70].

Однако, все эти прототипы созданы с помощью высокоэнергетичных частиц: методами ионного травления [52], электронного травления [54] и имплантации [47]. Их существенными ограничениями являются низкая масштабируемость и заметное повреждение решетки. Последнее обстоятельство также является ограничивающим фактором при лазерно-графитизационной генерации NV центров, при которой они возникают вблизи областей графитизации, созданных в процессе лазерного воздействия [71; 72]. В настоящее время прецизионная нанобработка/наномодификация поверхности алмаза является ключевой проблемой, которая ограничивает перспективы его применения на практике [14]. Этот факт постоянно стимулирует поиск новых и модификацию известных методов, например, с использованием реактивного ионного травления [73], химического травления возбужденными адсорбатами [74], с помощью дельта-легирования [75] и т.д. Недавно в наших работах была продемонстрирована принципиальная возможность лазерного нанотравления алмаза и лазерной генерации приповерхностных NV центров [A5; A6].

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

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

#### **Научная новизна:**

Проведенный цикл исследований позволил систематизировать современные знания о лазерно-стимулированных процессах на поверхности алмаза и

заложить основы нового направления лазерной нанообработки алмаза и функционализации его поверхности, которое основывается на возможности инициировать в алмазе процессы атомарного масштаба, включая травление поверхности и генерацию структурных дефектов с последующим формированием примесных комплексов. Основные защищаемые положения имеют приоритетный характер и важны для развития теорий равновесных и неравновесных аллотропных переходов, теории поверхностных плазмохимических реакций, теории дефектообразования.

### **Практическая значимость.**

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

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

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

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

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

### **Апробация работы.**

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

### **Личный вклад.**

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



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

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Полный объем диссертации 234 страницы текста с 97 рисунками и 8 таблицами. Список литературы содержит 230 наименований.

## Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность проведенных исследований, проведен краткий обзор ключевых работ в области воздействия лазерного излучения на алмаз, сформулированы цели и задачи данной работы, изложена ее научная новизна и практическая значимость, приведена информация о структуре и содержании диссертации.

**Первая глава** содержит описание методики лазерного воздействия на поверхность алмаза и основных методов анализа результатов этого воздействия. В разделе 1.1 (i) охарактеризованы используемые в экспериментах образцы, их происхождение и свойства, (ii) приведены параметры лазерных систем (табл. 1), (iii) описана система облучения образца в условиях внешнего нагрева, (iv) охарактеризованы способы исследования модифицированного слоя на поверхности алмаза.

Используемая методика воздействия на алмаз состояла, по существу, из многоимпульсного облучения образцов в варьируемых (если необходимо) внешних условиях с последующим микроскопическим анализом модифицированной поверхности. Сканирование образцов осуществлялось с помощью электромеханических столиков, движение которых согласовывалось с облучением с помощью специально разработанных программных интерфейсов.

Таблица 1 — Лазерные системы, использованные для воздействия на алмаз

лазер	Ti:sapp	Nd-YAP	KrF/ArF	Yb:YAG	Nd-YAG
$\tau$	100 фс	300 пс	15 нс	400 фс	1.5 мкс
	6 пс	10 нс		700 фс	
$\lambda$ , нм	800	539	248	515 нм	1064
	400	1078	193		
	266				
$f$ , Гц	1000	10	50	$5 \cdot 10^5$	10

Наиболее рутинной частью анализа результатов лазерного воздействия являлось измерение топологии поверхности в зоне облучения и вокруг нее после лазерной обработки, а также после дополнительных манипуляций с образцами (отжиг, окисление, химическое и плазмохимическое травление и т.п.). В описываемых экспериментах для этой цели в основном использовался интерференционный профилометр New View 5000 (Zygo), обеспечивающий вертикальное разрешение 0.1 нм и горизонтальное до 0.5 мкм. Также использовались атомно-силовой микроскоп (NTEGRA Spectra system и NT-MDT) и сканирующий электронный микроскоп (JEOL). Данные системы применялись для изучения поверхностных структур и наноструктур, скоростей и характера модификации поверхности.

Для анализа свойств модифицированного слоя использовались (i) сканирующая фотолюминисцентная микроскопия, (ii) рамановская спектроскопия (LabRAM HR800 Horiba и непрерывный диодный лазер с длиной волны 473 нм), а также (iii) просвечивающая электронная микроскопия (электронный микроскоп FEI Tecnai Osiris).

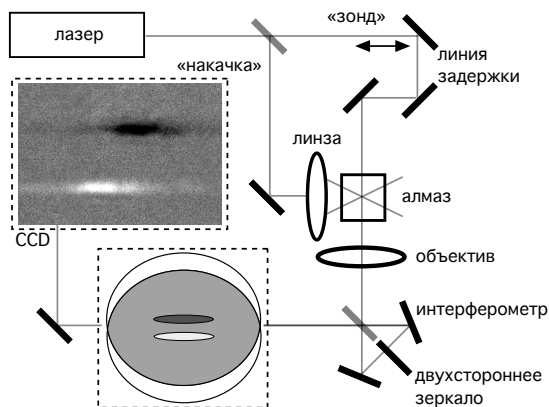


Рис. 1 — Установка для исследования лазерно-стимулированных процессов в прозрачных материалах с помощью интерференционной микроскопии.

Для исследования лазерно-стимулированных процессов возмущения и релаксации электронной подсистемы алмаза использовалась фемтосекундная интерференционная микроскопия [76; 77] (см. раздел 1.2). Данный метод позволяет с высоким временным разрешением (100 фс) следить за интенсивностью излучения в зоне облучения и концентрацией наведенных там носителей, а также измерять изменение показателя преломления, возникающее вследствие нагрева алмаза.

Интерференционная микроскопия применялась в комбинации с известным методом «зондирующего луча»: интенсивный основной луч фокусировался на образец, а слабый зондирующий луч проходил через линию задержки и освещал зону воздействия (рис. 1). Это позволяло фиксировать «мгновенное» распределение изменения показателя преломления  $\Delta n$  в области перетяжки луча накачки, а также отслеживать динамику изменения  $\Delta n$  во времени.

Рассматриваемая схема основана на интерференции плоскопараллельных коллинеарных пучков, при которой локальное изменение показателя преломления прозрачного объекта приводило к локальному изменению яркости изображения этого объекта на ПЗС матрице. Преимущество этого подхода заключается в его высокой чувствительности: намного легче измерить изменение яркости, чем малый сдвиг интерференционной полосы. При накоплении сигнала отношение сигнал/шум растет и можно обнаружить очень слабое изменение показателя преломления. Чтобы реализовать эти возможности, в эксперименте всегда фиксировались две интерференционные картины: информативная с воздействием импульса накачки и фоновая - без него. Затем в режиме реального времени фоновый снимок вычитался из информативного снимка. Данный подход значительно повышал точность измерений, которая в таком случае ограничена только вибрацией зеркал интерферометра. Использование интерферометра Саньяка, компенсирующее это дрожание, и накопление данных с последующим усреднением повысили чувствительность измерения фазового сдвига до  $\Delta\phi \approx 10^{-3}$ .

Существенное внимание уделено описанию методов *on line* контроля лазерного воздействия на поверхность: низкокогерентной интерферометрии и фотolumинисцентной микроскопии (см. раздел 1.3). Первый метод позволял в реальном времени осуществлять безконтактный *in situ* контроль формы и рельефа поверхности образца, что является одной из наиболее важных задач при лазерной обработке. В экспериментах по контролируемой абляции и наноабляции алмаза подобный контроль осуществлялся с помощью волоконно-оптического низкокогерентного интерферометра, разработанного в Институте физики микроструктур РАН, Нижний Новгород.

Второй метод позволял контролировать состояния поверхности алмаза, что особенно актуально при слабых воздействиях, когда отсутствуют

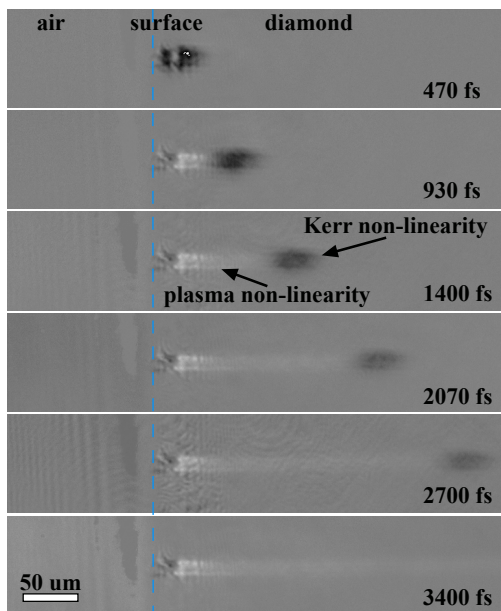


Рис. 2 — Интерференционные снимки, полученные при распространении фемтосекундного импульса в кристалле алмаза. Импульс (266 нм, 0.36 мкДж) распространяется слева направо. Задержка указана на фотографиях. Синей прерывистой линией обозначена поверхность образца.

видимые следы абляции или графитизации алмаза. Такой контроль осуществлялся с помощью измерения фотолуминесценции поверхности в зоне лазерного воздействия как в реальном времени в процессе этого воздействия, так и после его завершения.

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментов, которые позволили проанализировать особенности нелинейной поляризуемости алмаза при его облучении фемтосекундными импульсами. Проведенные исследования механизмов диссипации энергии интенсивного электро-магнитного поля в алмазе необходимы для понимания фундаментальных механизмов лазерно-индуцированной абляции алмаза. Основное внимание уделено процессам возбуждения электронной подсистемы (раздел 2.1) и нагрева решетки алмаза (раздел 2.2), их интенсивности и зависимости от параметров излучения.

Визуализации изменения состояния среды в результате воздействия фемтосекундного излучения осуществлялась с помощью интерференционной микроскопии и методики «пробного луча». Типичная картина распространения фемтосекундного лазерного импульса в приповерхностном слое алмаза представлена на рисунке 2 [A9]. На представленной серии хорошо видно, что поляризуемость кристалла в лазерной каустике сильно меняется с течением времени. Отчетливо видно облако, распространяющееся по кристаллу со скоростью света. Это «изображение» светового пакета возникает благодаря оптическому эффекту Керра, локально увеличивающему коэффициент преломления среды на величину пропорциональную интенсивности излучения. Дальнейшее воздействие поля приводит к ионизации ковалентных связей кристалла и, как следствие, появлению электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Появление свободных носителей приводит к пропорциональному уменьшению  $n$ , описываемому в рамках классических представлений теорией Друде.

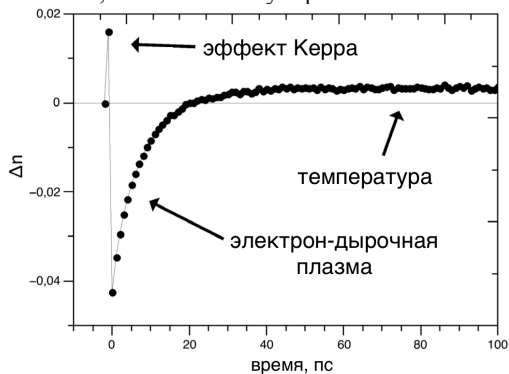


Рис. 3 — Временная динамика поляризуемости алмаза при воздействии фемтосекундных импульсов.

электрон-дырочной плазмы. Типичная динамика изменения  $n$  на субнаносекундном временном масштабе показана на рисунке 3. Представленные данные

Таким образом, при облучении алмаза интенсивными импульсами превалирующими являются два механизма свето-индуцированного возмущения электронной подсистемы среды: оптический эффект Керра, являющийся проявлением ангармонизма связанных носителей, и фотоиндуцированные переходы этих носителей, приводящие к формированию свободной

позволили определить время жизни электрон-дырочной плазмы в алмазе, которое составило порядка 10 пс. Обнаружено также, что после полной рекомбинации носителей - примерно через 20 пс наблюдалось появление области с положительным  $\Delta n$ . Эта наведенная поляризуемость медленно уменьшалась со временем и приблизительно через 40 нс становилась меньше порога чувствительности измерительной системы. При этом размер возмущенной области постепенно увеличивался, так что интеграл  $\Delta n$  по пространству не зависел от времени:  $\int \Delta n dV = const.$

Наблюдаемое долгоживущее возмущение было интерпретировано как нагрев алмаза, что подтверждается хорошим соответствием между измеренной динамикой расплывания возмущенной области и смоделированной динамикой распространения тепла из области, в начальный момент времени занятой фотоиндуцированной плазмой [A9]. Сравнение эксперимента и результатов расчета показало, что нагрев решетки алмаза в преабляционном режиме относительно невелик:  $\Delta T \approx 400 K$ . Близкие оценки увеличения температуры получены по энергии, запасенной в электрон-дырочной плазме и высвобожденной в результате рекомбинации носителей.

В разделе 2.3 описаны эксперименты демонстрирующие, что характер распространения фемтосекундного импульса в алмазе определяется величиной нелинейного поглощения. При сильном поглощении (266 нм) диссипация энергии происходит главным образом у поверхности и нелинейными искажениями при дальнейшем распространении лазерного импульса можно пренебречь. При слабом поглощении (800 нм) возникает сильная трансформация пучка, которая проявляется когда импульс проходит сколько-нибудь существенный путь по образцу (десятки микрон) и определяется конкуренцией керровской самофокусировки волнового пакета и плазменной дефокусировки. При промежуточном поглощении (400 нм) распространение импульса носит наиболее сложный характер. При больших энергиях импульса дефокусировка эффективно рассеивает излучение в ближней зоне и  $e-h$  плазма сконцентрирована у поверхности. При умеренных интенсивностях самофокусировка начинает превалировать, смещая положение плазменного облака вглубь образца. При использовании импульсов с мощностью меньше критической, нелинейные искажения пучка исчезают.

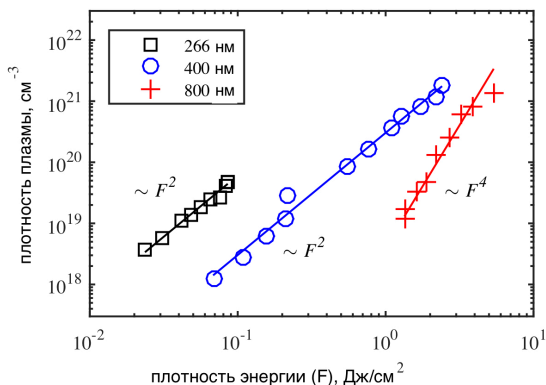


Рис. 4 — Концентрация  $e-h$  пар в монокристалле алмаза в зависимости от локальной плотности лазерной энергии.

Интерференционная микроскопия позволила установить зависимости концентрации  $e-h$  пар индуцированных в алмазе от локальной плотности энергии излучения там для всех трех гармоник Ti-sapp лазера (рис. 4) [A9]. Эти данные демонстрируют, что плотность электрон-дырочной плазмы может достигать  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$  без разрушения решетки алмаза. При этом в широком динамическом диапазоне плотностей лазерной энергии (вплоть до поверхностной и объемной графитизации и разрушения) поглощение носит многофотонный характер. Соответствующие зависимости являются степенными с показателем 4 для 800 нм (четырефотонный переход), 2 - для 400 и 266 нм длины волны (непрямой и прямой двухфотонные переходы).

**Третья глава** посвящена исследованию многоимпульсной абляции алмаза в условиях сформированного графитизированного слоя на поверхности.

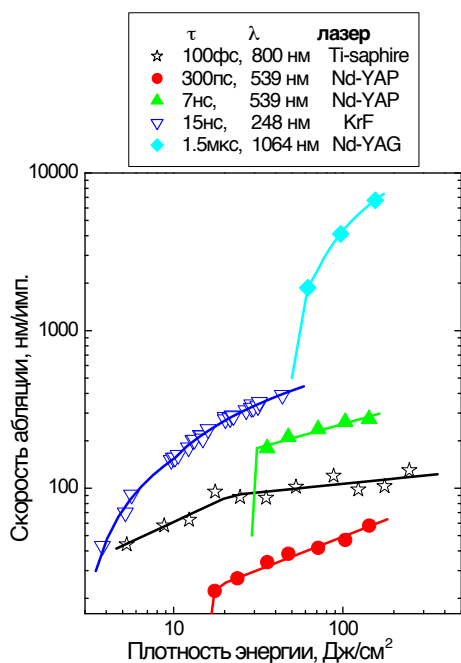


Рис. 5 — Скорости абляции алмаза в зависимости от плотности энергии для различных лазерных систем.

Существенное внимание уделено анализу скоростей и эффективности удаления материала в процессе многоимпульсной абляции (рис. 5) [A10]. Установлено, что при всех использованных длительностях импульсов при превышении порога абляции достигается режим развитого испарения, т.е. выделение в поверхностном слое поглощенной лазерной энергии и дальнейшее испарение вещества происходят настолько быстро, что процесс теплопроводности не успевает рассеять значительную часть

В разделе 3.1 описаны современные представления о процессе графитизации и абляции поверхности алмаза под воздействием интенсивного излучения. Отмечено, что эффект носит ярко выраженный пороговый характер, т.е. заметная перестройка структуры материала наблюдается при превышении плотности энергии некоторого порога. Представлена общепринятая модель «графитового поршня», описывающая лазерную абляцию при многоимпульсном облучении и связывающая процессы испарения графитизированного материала с поверхности и графитизации на границе алмаз-графит в единый самосогласованный процесс. Описаны особенности абляции поликристаллического алмаза.

энергии в глубине материала. В зависимости от плотности энергии излучения для каждой из используемых лазерных систем рассчитаны значения энергетической эффективности, т.е. отношение количества тепла, необходимого для испарения порции материала за один лазерный импульс ко всей поглощенной в этом импульсе энергии.

В разделе 3.2 обсуждаются структура и свойства поверхностного слоя, графитизированного в процессе абляции. Проведенные исследования позволили установить важные особенности сформированного в процессе многоимпульсной абляции графитоподобного слоя [A10]. Найдено, что толщина этого слоя при одних и тех же условиях облучения одинакова в пределах одного алмазного кристаллита, и, как правило, значительно меняется от одного кристаллита к другому. Установлено, что графитоподобный слой формируется в течение одного лазерного импульса, его толщина не меняется при дальнейшем облучении и не зависит от плотности энергии облучения для всех исследованных лазерных источников.

Продемонстрировано, что графитизация поверхности, сопровождающая абляцию алмаза, является термостимулированным процессом. В частности, показано, что толщина графитизированного слоя меняется в широких пределах (10 нм ÷ 3 мкм) в зависимости от длительности лазерного импульса. При этом ее величина определяется глубиной зоны теплового воздействия: при больших длительностях – теплопроводностью графитоподобной фазы, при малых (вплоть до фемтосекундных) – глубиной поглощения излучения в ней.

На рисунке 6 представлены экспериментальные результаты и соответствующие оценки толщины графитизированного слоя в зависимости от длительности импульса, на основе которых сделан этот вывод. Для коэффициента поглощения поверхностного модифицированного слоя и его теплопроводности в оценках использованы соответствующие величины для поликристаллического графита при температуре 2000К:  $\alpha_g \approx 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  и  $\chi_g \approx 0.08 \text{ см}^2/\text{сек}$  [78]. Влияние длины волны излучения на толщину слоя незначительно: ее вариации вызваны скорее отличиями длительности импульса использованных лазерных систем.

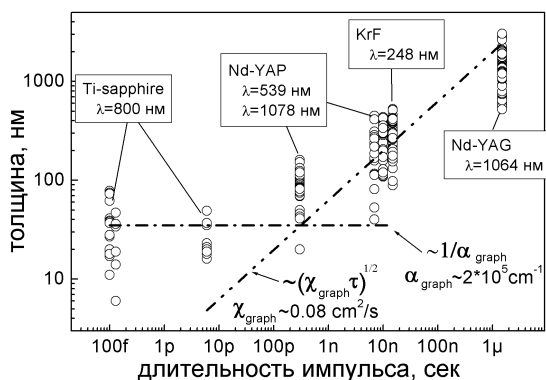


Рис. 6 — Экспериментальные данные и теоретические оценки толщины слоя, графитизированного при многоимпульсном воздействии, в зависимости от длительности импульса.



Разработанный метод лазерного травления поверхности алмазных поликристаллических пластин, важным преимуществом которого является возможность плавно варьировать параметры микрорельефа (в первую очередь, глубину) по поверхности образца, позволил впервые поставить задачу синтеза алмазных дифракционных оптических элементов для фокусировки излучения ИК лазеров в сложные двумерные области.

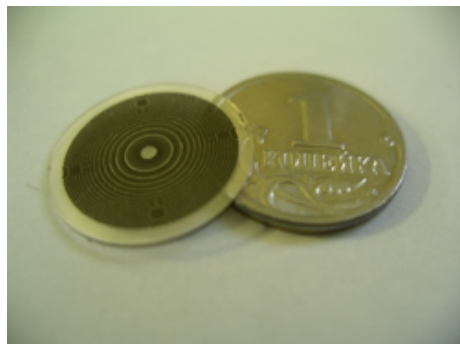


Рис. 7 — Алмазная сферическая линза Френеля после лазерной обработки. Точность формирования высоты не превышает 100 нм. Пространственное разрешение при этом составило менее 50 мкм.

В разделе 3.3 обсуждается подходы к лазерному изготовлению таких элементов (рис. 7). Рассмотрены принципы работы ДОО и вытекающие из них требования к точности микроstructuring поверхности алмаза [A1; A11; A12]. Описаны созданные и исследованные дифракционные элементы, работающие на длине волны  $\lambda = 10.6$  мкм. Анализ профиля простейшего из них, а именно, четырехуровневой цилиндрической линзы показал, что точность формирования высоты не

Изготовлены и исследованы алмазные элементы для ИК-диапазона, а именно: цилиндрическая, сферические линзы и фокусаторы гауссова пучка ИК лазера в сложные геометрические фигуры (прямоугольник, контур квадрата) [A13—A15]. Основные параметры реализованных дифракционных элементов и их дифракционная эффективность (исключая потери на френелевское отражение) приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Параметры реализованных алмазных ДОО

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



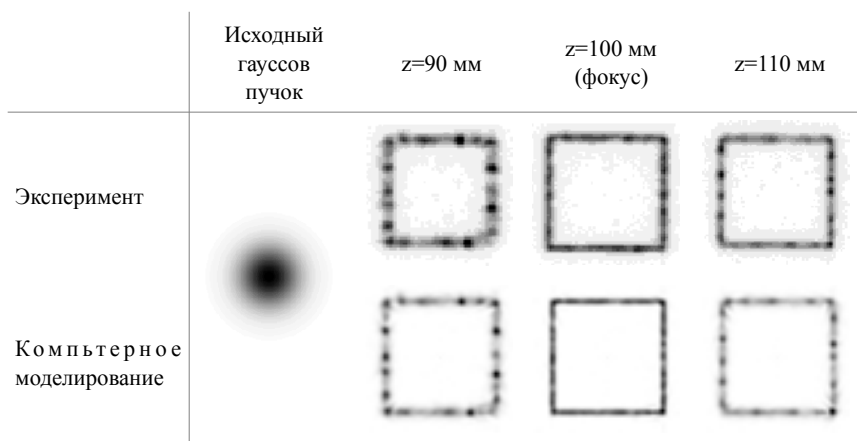


Рис. 8 — Распределение интенсивности, формируемое фокусатором гауссова пучка в контур квадрата на разных расстояниях  $z$  от плоскости элемента: эксперимент и компьютерная симуляция.

Результаты оптического исследования изготовленных элементов продемонстрировали хорошее соответствие с результатами компьютерного моделирования, а для одной из сферических линз и со специально полученными результатами тестирования рефрактивной линзы с тем же фокусным расстоянием. В качестве примера на рисунке 8 представлены расчетное и измеренное распределение интенсивности, формируемое фокусатором гауссового пучка в контур квадрата.

Раздел 3.4 посвящен контролю процесса лазерной обработки алмаза с помощью низкокогерентной тандемной интерферометрии [A16; A17]. Показано, что данный метод может быть использован для *on line* локального бесконтактного контроля лазерного структурирования поверхности в двух режимах абляционного воздействия на алмаз: выглаживания и микроструктурирования поверхности. Описана экспериментальная автоматизированная система, обеспечивающая измерения толщины алмазных пластин в процессе обработки их поверхности излучением эксимерного KrF лазера ( $\lambda = 248$  нм). В режиме реального времени достигнута точность контроля глубины воспроизводимого рельефа не хуже 10 нм, что открывает путь к автоматизации процессов лазерного профилирования, микро и наноструктурирования прозрачных сверхтвердых материалов.

В четвертой главе рассмотрены основные закономерности процесса лазерной наноабляции алмаза - относительно медленного травления его поверхности в воздушной атмосфере при интенсивностях излучения меньше порогов графитизации и абляции.

Раздел 4.1 посвящен первым наблюдениям безграфитизационного лазерного травления алмазной поверхности, которые имели место при исследованиях лазерного отжига ионно-имплантированного алмаза [A2—A4]. Эти наблюдения

инициировали серии экспериментов, в которых для длительного облучения поверхности наносекундным излучением КгF лазера использовались уже чистые (без привнесенных дефектов) алмазы, характеризующиеся высокой оптической прозрачностью.

Было установлено, что в результате облучения при плотности энергии ниже  $15 \text{ Дж/см}^2$  видимая графитизация поверхности не развивалась в течение миллионов импульсов. При этом имело место удаление углерода с поверхности, скорость которого была чрезвычайно низкой: около  $2 \cdot 10^{-5} \text{ нм/импульс}$ . Чтобы подчеркнуть экстремально низкие скорости травления, указанный процесс был назван «нанообляцией» [A5]. Этот термин на сегодняшний день устойчиво используется в литературе и будет дальше применяться в данной работе для обозначения безграфитизационного травления алмаза импульсным лазерным излучением. Основная часть четвертой главы посвящена исследованиям зависимостей скорости нанообляции от внешних условий облучения и параметров самого лазерного излучения.

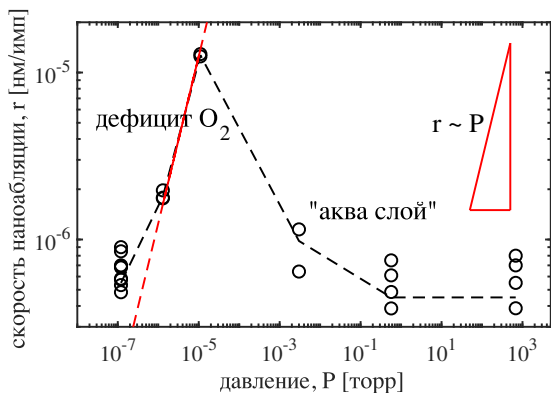


Рис. 9 — Зависимость скорости нанообляции от давления окружающей атмосферы, полученная при облучении алмаза 2-ой гармоникой фемтосекундного Ti-sapp лазера ( $\tau = 120 \text{ фс}$ ,  $\lambda = 400 \text{ нм}$ ).

( $r$ ) растет практически линейно с давлением. Однако дальнейшее увеличение давления приводит к резкому падению скорости удаления материала и в диапазоне от  $10^{-3}$  торр до атмосферного давления данная скорость остается постоянной на уровне значений  $5 \cdot 10^{-7} \text{ нм/импульс}$ .

Наблюдаемый при низких давлениях рост скорости нанообляции ( $r \sim P$ ) позволяет исключить испарительный механизм удаления вещества и приводит к выводу о том, что нанообляция является химической реакцией. Наиболее вероятным кандидатом на роль основного реагента в этой реакции является кислород, который (i) химически активен и (ii) взаимодействуя с углеродом, создает летучие компоненты ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ).

В разделе 4.2 представлены данные о скоростях нанообляции в условиях дефицита атмосферного кислорода. Уже первые эксперименты по нанообляционному травлению алмаза в потоке гелия [A5], показали важность его наличия. Более детальные исследования продемонстрировали, что зависимость скорости травления алмаза от давления окружающей среды оказалась существенно немонотонной (рис. 9). В области высокого вакуума от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  торр скорость нанообляции

Дальнейший анализ кривой  $r(P)$  показывает, что ее сложный характер не может быть объяснен исключительно в рамках реакции с кислородом. Резкое падение скорости наноабляции при давлениях  $\sim 10^{-5}$  торр свидетельствует о наличии ингибитора лазерного окисления алмаза. Наиболее вероятным кандидатом на эту роль является вода, содержащаяся в атмосфере и легко адсорбирующаяся на гидрофильной поверхности алмаза, вплоть до формирования на ней акваслоя [79].

В разделе 4.3 описаны эксперименты по изучению влияния внешнего нагрева. Для различных температур в диапазоне 20С ÷ 600С при фиксированной энергии излучения были измерены скорости наноабляции (рис. 10). Установлено, что скорость наноабляции материала возрастает приблизительно в 10 раз при увеличении температуры от комнатной до 600С и достигает значения  $\approx 10^{-3}$  нм/импульс. При этом температурная зависимость близка к аррениусовой с энергией активации около  $E_a^{las} \approx 0.1$  эВ/атом.

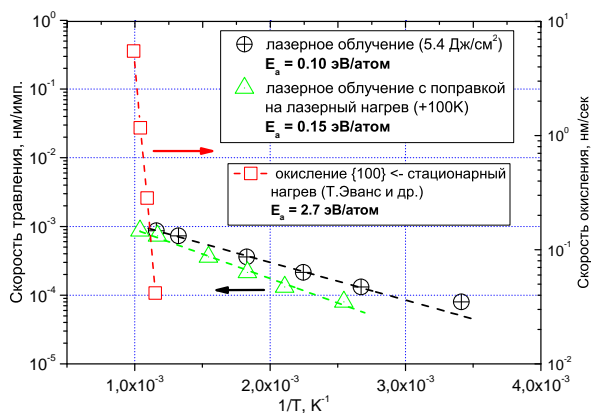


Рис. 10 — Скорость лазерной наноабляции в зависимости от температуры внешнего нагрева образца. Плотность энергии 5.4 Дж/см<sup>2</sup>. При этом температурная зависимость близка к аррениусовой с энергией активации около  $E_a^{las} \approx 0.1$  эВ/атом.

На рисунке 10 также приведены данные по термостимулированному окислению алмаза [80]. Соответствующая энергия активации составляет  $E_a^{term} \approx 2.7$  эВ/атом и превышает энергию активации при комбинированном воздействии (лазер + внешний нагрев) в 25 раз. Эти данные показывают, что лазерное воздействие кардинально уменьшает высоту потенциального барьера, который должен быть преодолен при каждом акте окисления. При этом резко увеличивается скорость реакции, причем настолько, что удаление материала становится заметным даже при комнатной температуре.

В разделе 4.4 обсуждается влияние параметров лазерного излучения на скорость наноабляции алмаза. Для различных лазерных источников измерены скорости наноабляции в зависимости от плотности энергии, длины волны излучения, а также длительности лазерного импульса [A18—A20]. Установлено, что в отличие от обычной абляции, наноабляция является беспороговым процессом и носит выраженный фотостимулированный характер. Для всех использованных лазерных источников скорость удаления материала  $r$  зависит от плотности лазерной энергии  $F$  степенным образом:  $r \sim F^s$ , где показатель  $s$  зависит от длины волны излучения и длительности импульса.

В частности, обнаружено, что при ИК облучении травление поверхности алмаза не имеет места. При использовании излучения видимого и УФ спектральных диапазонов (193 нм - 515 нм) наблюдаются два режима наноабляции, определяемые длительностью  $\tau$  лазерных импульсов. При  $\tau \gtrsim 1$  пс скорость наноабляции пропорциональна концентрации носителей, возбужденных излучением, тогда как для фемтосекундных импульсов ( $\tau \approx 100$  фс) эта зависимость оказывается нелинейной и носит квадратичный характер (рис. 11). Также обнаружено, что при увеличении частоты следования импульсов вплоть до  $f = 500$  кГц величина скорости наноабляции при фиксированной плотности энергии не меняется, что открывает новые возможности в разработке методов высокопроизводительной нанобработки алмаза.

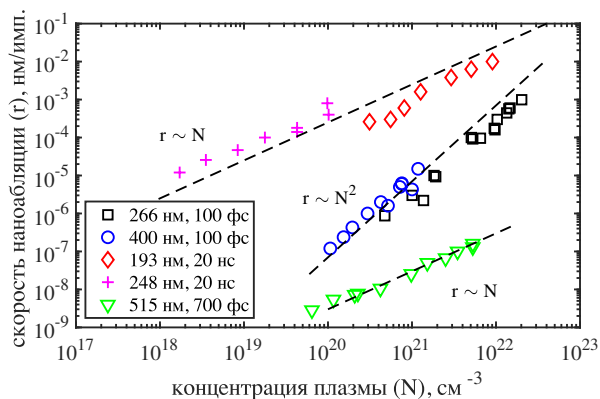


Рис. 11 — Скорость наноабляции в зависимости от плотности возбуждаемой излучением плазмы.

электронной системы алмаза в течении импульса и, как следствие, переход электронов, составляющих ковалентные связи в несвязывающие или анти-связывающие состояния. Активированные таким образом атомы вступают в реакцию с атмосферным кислородом, адсорбированным на поверхности, причем вероятность отдельного акта окисления существенно выше, чем для неактивированного атома. Образующиеся молекулы оксидов углерода - летучи и покидают поверхность, что является причиной постепенного формирования кратера в зоне лазерного облучения.

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

Раздел 4.5 посвящен обсуждению возможных механизмов наноабляции и попыткам объяснить наблюдаемые различия фотостимулированного окисления при использовании импульсов различной длительности. Описан фотохимический механизм наноабляции, который подразумевает лазерно-индуцированное фотовозбуждение элек-

**Пятая глава** также посвящена воздействию интенсивного излучения непосредственно на алмаз, однако в режимах когда плотность энергии превышает порог графитизации. Исследованы особенности графитизационного перехода для различных интенсивностей лазерного воздействия, в соответствии с которыми выделены два режима графитизации алмаза. Первый режим реализуется когда интенсивность излучения настолько высока, что алмазная решетка полностью разрушается уже после первого импульса. Второй характерен для умеренных интенсивностей, при которых изменения в алмазной решетке копятся от импульса к импульсу относительно медленно, и могут быть замечены и идентифицированы как графитизация поверхности лишь при достаточно высоких дозах облучения - так называемая, аккумуляционная графитизация.

В разделе 5.1 описываются исследования скорости абляции и особенности структуры графитизированной фазы при воздействии высокоинтенсивным фемтосекундным одиночным импульсом [A21; A22]. Приведены данные, позволяющие сравнить абляцию после появления графитоподобного слоя (многоимпульсный режим) с абляцией исходного алмаза (одноимпульсный режим). Показано, что в обоих случаях порция графитизированного/аблированного за импульс материала определяется плазмой носителей, с которыми взаимодействует излучение. При облучении уже графитизированной поверхности эта плазма состоит из  $\pi$ -электронов, возникающих когда гибридизация атомов углерода приобретает  $sp^2$  характер. Хорошо поглощающий графит ограничивает глубину проникновения излучения величиной  $\sim 7$  нм. При облучении изначально непроводящего алмаза плотная плазма возникает благодаря поглощению энергии самого импульса и, динамически с ним взаимодействуя, также ограничивает проникновение излучения в алмаз. Однако, глубина проникновения в этом случае становится заметно выше и достигает десятков нанометров.

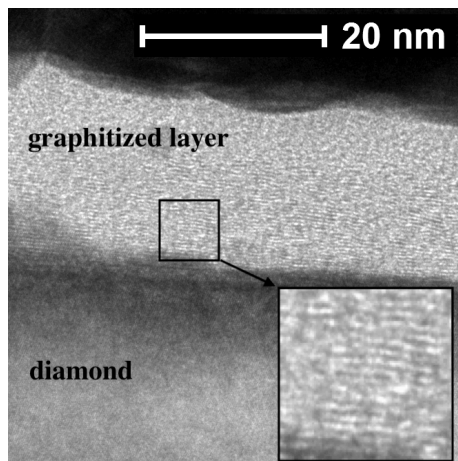


Рис. 12 — ПЭМ изображение лазерно-графитизированного слоя на (111) грани алмаза ( $F = 3.8$  Дж/см<sup>2</sup>).

эта плазма состоит из  $\pi$ -электронов, возникающих когда гибридизация атомов углерода приобретает  $sp^2$  характер. Хорошо поглощающий графит ограничивает глубину проникновения излучения величиной  $\sim 7$  нм. При облучении изначально непроводящего алмаза плотная плазма возникает благодаря поглощению энергии самого импульса и, динамически с ним взаимодействуя, также ограничивает проникновение излучения в алмаз. Однако, глубина проникновения в этом случае становится заметно выше и достигает десятков нанометров.

Показано также, что указанная величина также не является непреодолимым ограничением на графитизацию «глубоких» слоев алмаза. В частности, для УФ излучения обнаружено, что при высоких интенсивностях ( $\gtrsim 2$  Дж/см<sup>2</sup> для 266 нм) одноимпульсная графитизация протекает в двух режимах в зависимости от плотности энергии в зоне воздействия. Указанные режимы характеризуются разной толщиной графитизированного слоя:  $\sim 100$  нм в режиме «поверхностной»

графитизации ( $F \sim 2 \div 50$  Дж/см<sup>2</sup> для 266 нм) и  $\sim 1$  мкм в режиме «объемной» графитизации ( $F \gtrsim 50$  Дж/см<sup>2</sup> для 266 нм).

В первом случае трансформация алмаз-графит происходит локально вблизи поверхности алмаза и новые слои алмаза вовлекаются в графитизацию только когда волна уже графитизированного материала приблизится к ним непосредственно. Напротив, «объемная» графитизация происходит, по-видимому, сразу во всем возбужденном / нагретом приповерхностном слое и становится возможной при гораздо более высоких значениях температуры, а значит интенсивности лазерного излучения. По оценкам, в этих условиях 266 нм излучение проникает в алмаз на глубину до  $\sim 1$  мкм, что соответствует толщине формируемого в этом режиме слоя.

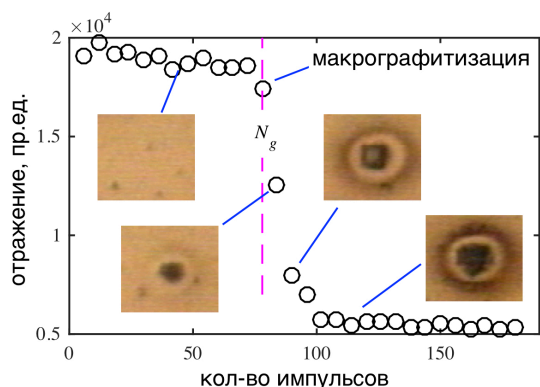


Рис. 13 — Эволюция отражающей способности поверхности алмаза при фемтосекундном лазерном воздействии ( $\lambda = 400$  нм,  $F = 3$  Дж/см<sup>2</sup>). Вставки - изображения зоны воздействия и ее окрестностей.

в плоскость графита (0001). Таким образом, графит на поверхности (111) имеет минимальные внутренние напряжения, что должно способствовать улучшению его кристаллической структуры; а именно, увеличению размера кристаллитов и уменьшению количества аморфной фазы.

Показано, что структура графитизированного слоя действительно определяется кристаллографической ориентацией алмазной поверхности и существенно зависит от режима облучения. Графитизированный слой, формирующийся на гранях (100) и (110), по своей структуре близок к нанокристаллическому графиту с существенным содержанием аморфной фазы. Впервые продемонстрировано, что при облучении грани (111) при определенных условиях наблюдается резкое улучшение кристаллического совершенства графитизированного слоя, который по своей структуре приближается к высокоупорядоченному графиту (HOPG) (рис. 12).

Особое внимание в описываемых экспериментах уделялось улучшению кристаллического совершенства графитизированной фазы, получаемой при лазерной обработке алмазов. Для этого была исследована структура лазерно-графитизированного слоя на алмазной грани (111). Ее графитизация предпочтительна с точки зрения совершенства графитизированной фазы, поскольку энергетически выгодный переход алмаз-графит описывается как преобразование двух плоскостей алмаза (111)

В разделе 5.2 обсуждаются особенности экспериментов по изучению аккумуляционной графитизации [A7; A23], суть которых сводится к тому, что изменения в алмазной решетке, индуцированные каждым отдельным импульсом, слишком незначительны, чтобы их можно было измерить. Однако, будучи перманентными, эти изменения копятя от импульса к импульсу. И по истечении определенного времени проявляются в виде «взрывной» графитизации облучаемой зоны алмазного образца, которая может быть легко зафиксирована (рис. 13). Экспериментально обосновано, что продолжительность стадии накопления может служить мерой скорости структурных изменений в решетке при фиксированной плотности потока лазерного излучения. Для излучения Ti-sapp лазера (800 нм, 400 нм и 266 нм) получены соответствующие экспериментальные зависимости.

Предложена модель аккумуляционной графитизации алмаза под действием интенсивных лазерных импульсов, которая согласуется с полученными экспериментальными данными. Модель основана на двухэтапном росте наноклапель графита и трансформации алмаза в графит вокруг начальных точечных зародышей (этап накопления). При достижении поглощающей каплей определенного критического размера ее нагрев фемтосекундным импульсом становится эффективным, достигается критическая температура, необходимая для термографитизации алмаза, и рост капли становится взрывным (на этом этапе капля вырастает до микронного размера за несколько импульсов). Обсуждена возможность фотостимулированных процессов на этапе накопления.

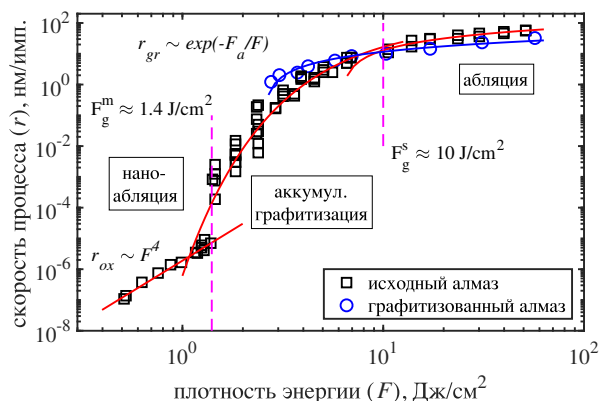


Рис. 14 — Скорость лазерно-стимулированных процессов в алмазе при воздействии 400 нм фемтосекундными импульсами: абляция исходного и графитированного алмаза, аккумуляционная графитизация, наноабляция. Данные об абляции аппроксимируются логарифмическими кривыми; аккумуляционная графитизация - функцией типа Аррениуса; наноабляция - полиномом 4-го порядка.)

Установлено, что в режиме аккумуляционной графитизации скорость роста графитовых кластеров на поверхности подчиняется закону Аррениуса, что доказывает, что она является термостимулированным процессом. На основе экспериментальных данных впервые получены оценки скорости аккумуляционной



графитизации: при фемтосекундном облучении графитовая наночастица растет со скоростью  $\sim 10^{-4} \div 1$  нм/импульс.

В разделе 5.3. проведено сопоставление скоростей различных лазерно-стимулированных процессов. Экспериментально измеренные соотношения скоростей наноабляции - аккумуляционной графитизации - абляции алмаза представлены на рисунке 14. Эти данные показывают, что импульсное воздействие на алмаз не является пороговым процессом, как считалось ранее, а инициирует целый комплекс быстрых или медленных процессов трансформации/разрушения алмаза.

При этом результат многоимпульсного облучения критически зависит от плотности энергии. При низких плотностях энергии ( $\lesssim 1$  Дж/см<sup>2</sup> для 400 нм) имеет место наноабляция. При умеренных плотностях энергии ( $\sim 1 \div 10$  Дж/см<sup>2</sup> для 400 нм) и при длительном многоимпульсном воздействии алмазная решетка постепенно трансформируется в графитоподобную фазу, даже несмотря на то, что плотность энергии значительно ниже порога абляции одиночного импульса  $\simeq 10$  Дж/см<sup>2</sup>. Нижний предел скорости аккумуляционной графитизации определяется конкуренцией между ней и наноабляционным травлением. Верхний предел ограничен развитием одноимпульсной абляции, стимулированной многофотонным поглощением.

**Шестая глава** посвящена еще одному важному аспекту лазерного взаимодействия с алмазом: возможности модифицировать его решетку на атомарном уровне, а именно, создавать структурные дефекты [A6; A24]. В разделе 6.1 исследуется возможность лазерной инициации формирования в алмазе NV центров. Предложенная методика заключается в создании вакансий на поверхности алмаза, которые появляются в процессе наноабляции без существенного повреждения кристалла.

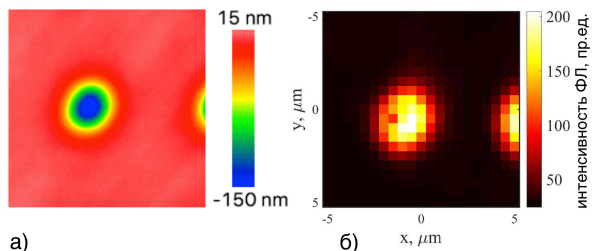


Рис. 15 — Результат лазерного облучения алмаза ( $\lambda = 266$  нм,  $\tau = 100$  фс,  $F = 0.4$  Дж/см<sup>2</sup>,  $2.6 \cdot 10^6$  имп.): (а) наноабляция, приводящая к образованию 130 нм кратера; (б) усиление фотолюминесценции, вызванное образованием NV комплексов в облученной зоне.

Рисунок 15 иллюстрирует два эффекта, возникающих внутри облученной зоны после наноабляционного травления: (i) появление кратера и (ii) резкий рост интенсивности фотолюминесценции (ФЛ). Последний указывает на образование новых центров окраски. Сигнал ФЛ после облучения был примерно в десять раз больше, чем до него.

Спектроскопические измерения подтвердили, что наведенные центры окраски действительно являются NV комплексами. И до, и после лазерного



воздействия спектры ФЛ были типичными для NV центров и состояли из узких бесфононных линий (БФЛ) и широких фононных крыльев (рис. 16). Наблюдались как нейтральный (БФЛ на 575 нм), так и отрицательно заряженный (БФЛ на 638 нм) центры. При облучении усиливалась интенсивность ФЛ, а форма спектров оставалась неизменной – отношение  $NV^-$  к  $NV^0$  было постоянным.

Для проверки того, насколько лазерное воздействие повреждает решетку, были проведены измерения ширины бесфононных линий при низких температурах ( $T = 5$  К) (рис. 16, вставка). В ФЛ спектрах облученного алмаза по сравнению с необлученным изменений ширины линий 575 нм и 638 нм обнаружено не было. Ширина БФЛ на половине максимума интенсивности составляла 0.3 нм (при спектральном разрешении 0.04 нм используемого спектрометра) как для центров  $NV^0$ , так и для центров  $NV^-$ .

Экспериментально продемонстрирован факт строгой корреляции между процессом создания NV центров и наноабляцией. Изучена кинетика генерации NV центров и получены зависимости скорости их формирования от плотности лазерной энергии (рис. 17). Показано, что в то время как скорость наноабляции пропорциональна четвертой степени плотности лазерной энергии, скорость генерации NV центров – пропорциональна шестой степени плотности энергии. С учетом двухфотонного механизма поглощения указанные скорости пропорциональны второй и третьей степеням

концентрации электрон-дырочной плазмы. Степенной характер зависимостей позволяют заключить, что лазерно-стимулированная генерация дефектов в алмазе, как и наноабляция, является фотостимулированным процессом.

Возможная интерпретация полученных результатов заключается в том, что процесс формирования NV центров проходит три последовательных этапа. Во-первых, интенсивный свет сильно возмущает электронную подсистему алмаза, однако сопутствующий нагрев еще недостаточен, чтобы произошел графитизационный переход. Ионизация стимулирует поверхностные реакции с адсорбированным кислородом и в результате наноабляционного травления на поверхности в углеродной решетке образуются пропуски - узлы, не заполненные

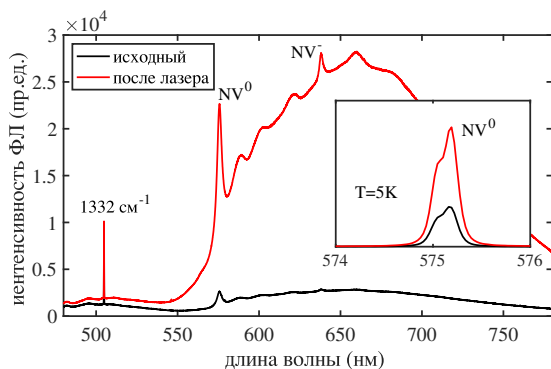


Рис. 16 — Спектры фотолуминесценции, измеренные внутри и снаружи облученной лазером области. Линия 505 нм соответствует комбинационному рассеянию ( $1332\text{ см}^{-1}$ ). На вставке показаны спектры, полученные при низкой температуре ( $T = 5\text{ К}$ ), и показана стабильность ширины бесфононной линии для  $NV^0$  центра до и после лазерной обработки.

атомами углерода. Собственно, находясь на поверхности, эти лакуны в решетке еще не являются полноценными вакансиями, однако часть из них может диффундировать вглубь кристалла, тем самым став ими. Созданные таким образом вакансии будут диффундировать по кристаллу, пока примесные атомы азота не захватят их и не образуют NV комплексы. В этой схеме улавливание вакансий является вторичным процессом, и скорость образования NV центров определяется механизмом лазерно-индуцированного образования вакансий и их диффузии.

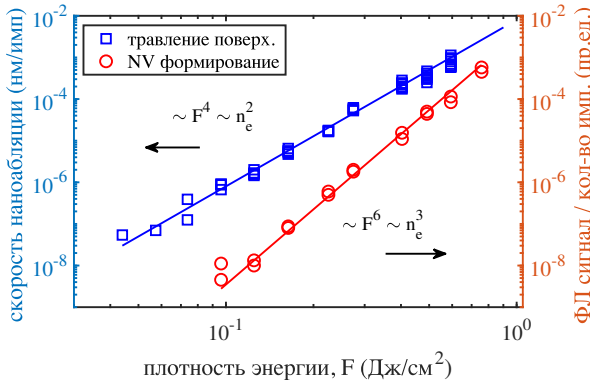


Рис. 17 — Скорость нанооблации и скорость образования NV-центров в зависимости от плотности энергии. формирование и, таким образом, контролируемо создавать однофотонные излучатели в нужных местах поверхности.

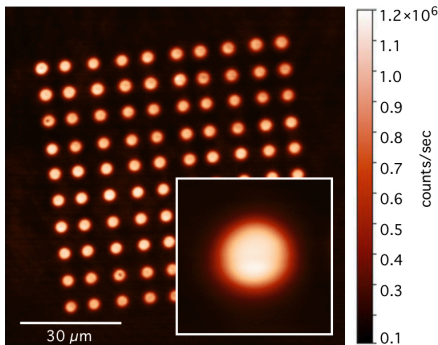


Рис. 18 — ФЛ изображение массива  $10 \times 10$  люминесцирующих точек с периодом 8 мкм, полученное с помощью конфокального микроскопа. На вставке показано увеличенное изображение отдельного пикселя.

Полученные результаты показывают, что фемтосекундная лазерная нанооблация является перспективным инструментом для управления образованием NV центров. Это относительно медленный процесс и при достаточно низкой плотности лазерной энергии формирование одного NV центра требует несколько лазерных импульсов, что позволит контролировать его

В разделе 6.2 продемонстрирована экспериментальная возможность применения безграфитизационного режима лазерного травления алмаза для высокорегулярного наноструктурирования его поверхности [A25]. Исследованы оптические свойства одной из таких структур -  $10 \times 10$  массива 4 мкм кратеров глубиной 130 нм. Для формируемой этим массивом дифракционной картины продемонстрировано хорошее соответствие между экспериментальными данными и численным моделированием. Получены экспериментальные оценки степени регулярности глубины формируемых структур, показано, что они

определяются как флуктуациями энергии лазерного источника, так и неоднородностью материала от точки к точке.

Исследована воспроизводимость образования NV центров в режиме наноабляции (рис. 18). Стандартное отклонение энергии импульса в процедуре обработки составило приблизительно 1.5%. При этом разброс ФЛ сигнала не превышал 5%, тогда как контраст ФЛ достигал 10.

Также описаны исследования, которые показали возможность применения низкокогерентной оптической интерферометрии для прецизионного on-line контроля наноабляционного травления этих пластин, например, при изготовлении дифракционных оптических элементов и элементов нанофотоники. В режиме реального времени достигнута точность контроля глубины воспроизводимого рельефа не хуже 10 нм, что открывает путь к автоматизации процессов лазерного профилирования, микро и наноструктурирования прозрачных сверхтвердых материалов.

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

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Установлены основные закономерности испарительной абляции поверхности алмаза лазерными импульсами длительностью 100 фс - 1 мкс. Экспериментально обосновано, что поверхностная графитизация алмаза, сопровождающая абляцию, является термостимулированным процессом. Разработаны физические подходы к управлению толщиной ( $10 \text{ нм} \div 3 \text{ мкм}$ ) и структурой графитизированного в процессе абляции поверхностного слоя.
2. Исследован обнаруженный ранее новый режим многоимпульсного травления алмаза со сверхнизкими скоростями удаления материала (менее  $10^{-2}$  нм за 1 импульс), названный наноабляцией. Данный режим реализуется в окислительной воздушной атмосфере и протекает без сколько-нибудь заметной графитизации поверхности (нет изменения оптического пропускания и отражения в зоне воздействия). Установлено, что наноабляция является многофотонным фотостимулированным

процессом - скорость удаления материала  $r$  зависит от плотности лазерной энергии  $F$  как  $r \sim F^k$ , где показатель  $k$  зависит от длины волны излучения и длительности импульса. Экспериментально обоснована роль фотовозбуждения электронной подсистемы алмаза; продемонстрировано, что скорость нанооблации определяется концентрацией возбужденных излучением носителей, которая достигает  $\sim 10^{21}$  см $^{-3}$  без необратимого разрушения решетки алмаза.

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

## Основные публикации автора по теме диссертации

- A1. Laser shaping of diamond for IR diffractive optical elements [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Riken Review. — 2002. — Т. 43. — С. 49–55.
- A2. Laser-induced structure transformations of diamonds [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // SPIE. — 2003. — С. 259–270.
- A3. Laser annealing of ion-implanted diamond [Текст] / S. M. Pimenov [и др.] // SPIE. — 2003. — Т. 5147. — С. 128–139.
- A4. Early stages of laser graphitization of diamond [Текст] / V. N. Strekalov [и др.] // Applied Physics A: Mat. Sc. Proc. — 2003. — Т. 76, № 4. — С. 603–607.
- A5. Фотоиндуцированное лазерное травление алмазной поверхности [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 2007. — Т. 37, № 11. — С. 1043–618.

- A6. Nitrogen-vacancy defects in diamond produced by femtosecond laser nanoablation technique [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Applied Physics Letters. — 2017. — Т. 111, № 8. — С. 081101.
- A7. *Kononenko, V. V.* Latent laser-induced graphitization of diamond [Текст] / V. V. Kononenko, V. M. Gololobov, V. I. Konov // Appl Phys A. — 2016. — Т. 122, № 3. — С. 1–7.
- A8. Распространение и поглощение интенсивного фемтосекундного излучения в алмазе [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 2014. — Т. 44, № 12. — С. 1099.
- A9. Observation of fs laser-induced heat dissipation in diamond bulk [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Laser Physics Letters. — 2013. — Т. 10, № 3. — С. 036003.
- A10. Влияние длительности импульса на графитизацию алмаза в процессе лазерной абляции [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 2005. — Т. 35, № 3. — С. 252–256.
- A11. Создание на поверхности алмазных пленок антиотражающих микро-структур методом лазерного рисования [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 1999. — Т. 26, № 2. — С. 158–162.
- A12. CVD Diamond Transmissive Diffractive Optics for CO<sub>2</sub> Lasers [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // New Diamond and Front. Carb. Techn. — 2000. — Т. 10, № 2. — С. 97.
- A13. Алмазная дифракционная оптика для CO<sub>2</sub>-лазеров [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 1999. — Т. 26, № 1. — С. 9–10.
- A14. Diamond DOEs for focusing IR laser beams into pregiven focal domains [Текст] / V. S. Pavelyev [и др.] // Т. 5182. — International Society for Optics, Photonics, 2004. — С. 222–232.
- A15. Synthesis of diamond diffractive optical elements for IR laser beam focusing [Текст] / V. S. Pavelyev [и др.] // Т. 5965. — International Society for Optics, Photonics, 2005. — С. 59650M–59650M–11.
- A16. Контроль лазерной обработки поликристаллических алмазных пластин методом низкокогерентной оптической интерферометрии [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 2005. — Т. 35, № 7. — С. 622.
- A17. Контроль лазерной микро- и нанообработки поверхности алмаза с помощью низкокогерентной интерферометрии [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 2017. — Т. 47, № 11. — С. 1012–1016.
- A18. Nonlinear photooxidation of diamond surface exposed to femtosecond laser pulses [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Laser Physics Letters. — 2015. — Т. 12, № 9. — С. 096101.

- A19. Лазерная нанообляция поверхности алмаза при высоких частотах следования импульсов [Текст] / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 2016. — Т. 46, № 10. — С. 899—902.
- A20. О роли многофотонного поглощения света при импульсной лазерной нанообляции алмаза [Текст] / М. С. Комленок [и др.] // Квантовая электроника. — 2016. — Т. 46, № 2. — С. 125—127.
- A21. Highly oriented graphite produced by femtosecond laser on diamond [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Applied Physics Letters. — 2019. — Т. 114, № 25. — С. 251903.
- A22. Effect of the electronic kinetics on graphitization of diamond irradiated with swift heavy ions and fs-laser pulses [Текст] / R. Khmelnski [и др.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2019. — Т. 460. — С. 47—51. — Special Issue: SHIM-ICACS Swift Heavy Ions in Matter and International Conference on Atomic Collisions in Solids, 1-7 July 2018 Caen, France.
- A23. Photoinduced graphitization of diamond [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Laser Physics Letters. — 2015. — Т. 12, № 1. — С. 016101.
- A24. Correlation between surface etching and NV centre generation in laser-irradiated diamond [Текст] / V. V. Kononenko [и др.] // Appl Phys A. — 2018. — Т. 124, № 3. — С. 226.
- A25. Гололобов, В. М. Лазерное структурирование алмазной поверхности в режиме нанообляции [Текст] / В. М. Гололобов, В. В. Кононенко, В. И. Конов // Квантовая электроника. — 2016. — Т. 46, № 12. — С. 1154—1158.

## Список литературы

1. *Mildren, R. P.* Optical Engineering of Diamond [Текст] / R. P. Mildren, J. R. Rabeau. — Germany : Wiley-VCH, Wiley, 2013.
2. Углеродная фотоника [Текст] / под ред. В. И. Конов. — М.: Наука, 2017.
3. *Хмельницкий, Р. А.* Синтетический алмаз для электроники и оптики [Текст] / Р. А. Хмельницкий, Н. Х. Талипов, Ч. Г. В ; под ред. Р. А. Хмельницкий. — М.: ИКАР, 2017.
4. *Diamond Films Handbook* [Текст] / под ред. J. Asmussen, D. Reinhard. — CRC Press, 2002.
5. *Holonyak, N.* Window-Heat Sink Sandwich for Optical Experiments: Diamond (or Sapphire)-Semiconductor-Indium Sandwich [Текст] / N. Holonyak, D. R. Scifres // Review of Scientific Instruments. — 1971. — Т. 42, № 12. — С. 1885—1886. — eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1685031>.

6. *Baliga, B. J.* Power semiconductor device figure of merit for high-frequency applications [Текст] / B. J. Baliga // IEEE Electron Device Letters. — 1989. — Т. 10, № 10. — С. 455—457.
7. *Tomcik, B.* Diamond-like film as a corrosion protective layer on the hard disk [Текст] / B. Tomcik, T. Osipowicz, J. Y. Lee // Thin Solid Films. — 2000. — Т. 360, № 1. — С. 173—180.
8. CVD diamond films for radiation detection [Текст] / F. Foulon [и др.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. — 1994. — Т. 41, № 4. — С. 927—932.
9. *Rothschild, M.* Excimer-laser etching of diamond and hard carbon films by direct writing and optical projection [Текст] / M. Rothschild, C. Arnone, D. J. Ehrlich // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 1986. — Т. 4, № 1. — С. 310.
10. *Bradley, D. J.* Laser-induced Damage in Diamond [Текст] / D. J. Bradley, M. Engwell, H. Komatsu // Nature. — 1965. — Т. 208, № 5015. — С. 1081—1082.
11. Excimer laser processing of diamond films [Текст] / S. M. Pimenov [и др.] // Diamond Films and Technology. — 1993. — Т. 2, № 4. — С. 201.
12. Electroless metallization of diamond films [Текст] / S. M. Pimenov [и др.] // Diamond and Related Materials. — 1996. — Т. 5, № 9. — С. 1042—1047.
13. *Jelezko, F.* Single defect centres in diamond: A review [Текст] / F. Jelezko, J. Wrachtrup // physica status solidi (a). — 2006. — Т. 203, № 13. — С. 3207—3225.
14. *Aharonovich, I.* Diamond photonics [Текст] / I. Aharonovich, A. D. Greentree, S. Praver // Nat Photon. — 2011. — Т. 5, № 7. — С. 397—405.
15. *Chuang, T. J.* Laser-Enhanced Chemical Etching of Solid Surfaces [Текст] / T. J. Chuang // IBM Journal of Research and Development. — 1982. — Т. 26, № 2. — С. 145—150.
16. *Fiori, C.* Far-Ultraviolet Laser-Induced Oxidation at the Si(111) Surface by Bond Rearrangement [Текст] / C. Fiori // Physical review letters. — 1984. — Т. 52, № 23. — С. 2077—2080.
17. *Pusel, A.* Photochemical Hydrogen Desorption from H-Terminated Silicon(111) by VUV Photons [Текст] / A. Pusel, U. Wetterauer, P. Hess // Physical review letters. — 1998. — Т. 81, № 3. — С. 645—648.
18. Color center formation in soda lime glass and NaCl single crystals with femtosecond laser pulses [Текст] / J. T. Dickinson [и др.] // Appl Phys A. — 2004. — Т. 79, № 4—6. — С. 859—864.
19. *Celler, G. K.* Modification of silicon properties with lasers, electron beams, and incoherent light [Текст] / G. K. Celler, H. J. Leamy // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. — 2006. — Т. 12, № 3. — С. 193—265.



20. *Khan, E. H.* Formation of Isolated Zn Vacancies in ZnO Single Crystals by Absorption of Ultraviolet Radiation: A Combined Study Using Positron Annihilation, Photoluminescence, and Mass Spectroscopy [Текст] / E. H. Khan, M. H. Weber, M. D. McCluskey // *Physical review letters*. — 2013. — Т. 111, № 1. — С. 017401.
21. Two-photon processes in defect formation by excimer lasers in synthetic silica glass [Текст] / K. Arai [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 1988. — Т. 53, № 20. — С. 1891—1893.
22. Time-resolved study of laser-induced colour centres in SiO<sub>2</sub> [Текст] / S. Guizard [и др.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1996. — Т. 8, № 9. — С. 1281—1290.
23. *Гололобов, В. М.* Нанообляция монокристаллических алмазов фемто-секундными лазерными импульсами [Текст] : дис. ... канд. / Гололобов В. М. — Москва : Институт общей физики им. АМ Прохорова РАН, 2019.
24. Ablation of CVD diamond with nanosecond laser pulses of UV–IR range [Текст] / T. V. Kononenko [и др.] // *Diamond and Related Materials*. — 1998. — Т. 7, № 11/12. — С. 1623—1627.
25. Laser writing of coherent colour centres in diamond [Текст] / Y.-C. Chen [и др.] // *Nat Photon*. — 2016. — Т. 11, № 2. — С. 77—80.
26. *Robinson, A. L.* Is Diamond the New Wonder Material? [Текст] / A. L. Robinson // *Science*. — 1986. — Т. 234, № 4780. — С. 1074—1076.
27. Unlocking diamond’s potential as an electronic material [Текст] / R. S. Balmer [и др.] // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 2008. — Т. 366, № 1863. — С. 251—265.
28. Diamond-based single-photon emitters [Текст] / I. Aharonovich [и др.] // *Reports on Progress in Physics*. — 2011. — Т. 74, № 7. — С. 076501.
29. *Wrachtrup, J.* Processing quantum information in diamond [Текст] / J. Wrachtrup, F. Jelezko // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2006. — Т. 18, № 21. — S807—S824.
30. Quantum photoyield of diamond(111)—A stable negative-affinity emitter [Текст] / F. J. Himpsel [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 1979. — Т. 20, вып. 2. — С. 624—627.
31. *Bandis, C.* Simultaneous field emission and photoemission from diamond [Текст] / C. Bandis, B. V. Pate // *Applied Physics Letters*. — 1996. — Т. 69, № 3. — С. 366—368. — eprint: <https://doi.org/10.1063/1.118062>.
32. Formation of a High Tc Electron-Hole Liquid in Diamond [Текст] / R. Shimano [и др.] // *Physical review letters*. — 2002. — Т. 88, № 5. — С. 057404.



33. Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals [Текст] / P. Martin [и др.] // Physical Review B. — 1997. — Т. 55, № 9. — С. 5799—5810.
34. Photoionization of monocrystalline CVD diamond irradiated with ultrashort intense laser pulse [Текст] / S. Lagomarsino [и др.] // Physical Review B. — 2016. — Т. 93, № 8. — С. 085128.
35. Carrier density dependent photoconductivity in diamond [Текст] / L. S. Pan [и др.] // Applied Physics Letters. — 1990. — Т. 57, № 6. — С. 623—625.
36. Temperature dependent mobility in single-crystal and chemical vapor-deposited diamond [Текст] / L. S. Pan [и др.] // Journal of Applied Physics. — 1993. — Т. 73, № 6. — С. 2888—2894.
37. *Ristein, J.* Defect Spectroscopy and Determination of the Electron Diffusion Length in Single Crystal Diamond by Total Photoelectron Yield spectroscopy [Текст] / J. Ristein, W. Stein, L. Ley // Physical review letters. — 1997. — Т. 78, № 9. — С. 1803—1806.
38. Ultrafast electronic processes in CVD diamonds and GaAs: picosecond photoconductivity and high-voltage switching [Текст] / S. V. Garnov [и др.] // Т. 3287. — International Society for Optics, Photonics, 1998. — С. 67—77.
39. Time-resolved microwave technique for ultrafast charge-carrier recombination time measurements in diamonds and GaAs [Текст] / S. V. Garnov [и др.] // Applied Physics Letters. — 1999. — Т. 74, № 12. — С. 1731—1733.
40. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites [Текст] / R. P. Vidano [и др.] // Solid State Communications. — 1981. — Т. 39, № 2. — С. 341—344.
41. Interpretation of certain characteristics in Raman spectra of graphite and glassy carbon [Текст] / A. V. Baranov [и др.] // Optics and Spectroscopy. — 1987. — Т. 62. — С. 612—616.
42. *Ferrari, A. C.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [Текст] / A. C. Ferrari, J. Robertson // Physical review. B, Condensed matter. — 2000. — Т. 61, № 20. — С. 14095—14107.
43. *Seal, M.* Graphitization of Diamond [Текст] / M. Seal // Nature. — 1960. — Т. 185, № 4712. — С. 522—523.
44. *Davies, G.* Graphitization of Diamond at Zero Pressure and at a High Pressure [Текст] / G. Davies, T. Evans // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 1972. — Т. 328, № 1574. — С. 413—427.
45. *Evans, T.* The kinetics of the diamond oxygen reaction [Текст] / T. Evans, C. Phaal // Fifth Conference on Carbon. — 1961.

46. *Gippius, A. A.* Luminescent characterization of radiation damage and impurities in ion-implanted natural diamond [Текст] / A. A. Gippius // *Diamond and Related Materials*. — 1993. — Т. 2, № 5. — С. 640—645.
47. Nitrogen doping of diamond by ion implantation [Текст] / R. Kalish [и др.] // *Diamond and Related Materials*. — 1997. — Т. 6, № 2—4. — С. 516—520.
48. *Prins, J. F.* Radiation defects and their annealing behaviour in ion-implanted diamonds [Текст] / J. F. Prins, T. E. Derry // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2000. — Т. 166/167. — С. 364—373.
49. Comparison of laser and thermal annealing of diamonds implanted with deuterium [Текст] / A. V. Khomich [и др.] // *Vacuum*. — 2005. — Т. 78, № 2—4. — С. 577—582.
50. Damage threshold for ion-beam induced graphitization of diamond [Текст] / C. Uzan-Saguay [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 1995. — Т. 67, № 9. — С. 1194—1196.
51. Surface oxygenation studies on (100)-oriented diamond using an atom beam source and local anodic oxidation [Текст] / L. Loh [и др.] // *Surface Science*. — 2002. — Т. 505. — С. 93—114.
52. Ion-Beam-Assisted Lift-Off Technique for Three-Dimensional Micromachining of Freestanding Single-Crystal Diamond [Текст] / P. Olivero [и др.] // *Advanced Materials*. — 2005. — Т. 17, № 20. — С. 2427—2430.
53. Scalable focused ion beam creation of nearly lifetime-limited single quantum emitters in diamond nanostructures [Текст] / T. Schröder [и др.] // *Nature Communications*. — 2017. — Т. 8. — С. 15376.
54. Patterned Formation of Highly Coherent Nitrogen-Vacancy Centers Using a Focused Electron Irradiation Technique [Текст] / C. A. McLellan [и др.] // *Nano Letters*. — 2016. — Т. 16, № 4. — С. 2450—2454.
55. *Wilson, G. W.* Laser-induced Damage in Natural White Diamond [Текст] / G. W. Wilson, P. Whiteman // *Nature*. — 1965. — Т. 208, № 5005. — С. 66—67.
56. Vzaimodejstvie lazernogo izlucenia s almaznymi plenkami [Текст] / V. P. Ageev [и др.] // *Doklady AN SSSR*. — 1988. — Т. 303. — С. 598.
57. Vzaimodejstvie izlucenia impul'snogo SO<sub>2</sub> lazera s almaznymi plenkami [Текст] / L. L. Bujlov [и др.]. — 1990.
58. *Konov, V. I.* Laser in micro and nanoprocessing of diamond materials [Текст] / V. I. Konov // *Laser and Photonics Reviews*. — 2012. — Т. 6, № 6. — С. 739—766.
59. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond [Текст] / G. Balasubramanian [и др.] // *Nature Materials*. — 2009. — Т. 8, № 5. — С. 383—387.

60. Diamond nonlinear photonics [Текст] / В. J. M. Hausmann [и др.] // Nature Photonics. — 2014. — Т. 8, № 5. — С. 369—374.
61. Optical microscopy using a single-molecule light source [Текст] / J. Michaelis [и др.] // Nature. — 2000. — Т. 405, № 6784. — С. 325—328.
62. Mosaic diamond detectors for fast neutrons and large ionizing radiation fields [Текст] / M. Girolami [и др.] // physica status solidi (a). — 2015. — Т. 212, № 11. — С. 2424—2430.
63. Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond [Текст] / L. Rondin [и др.] // Reports on Progress in Physics. — 2014. — Т. 77, № 5. — С. 056503.
64. Chip-Scale Nanofabrication of Single Spins and Spin Arrays in Diamond [Текст] / D. M. Toyli [и др.] // Nano Letters. — 2010. — Т. 10, № 8. — С. 3168—3172.
65. Enhancement of the zero phonon line emission from a single nitrogen vacancy center in a nanodiamond via coupling to a photonic crystal cavity [Текст] / J. Wolters [и др.] // Applied Physics Letters. — 2010. — Т. 97, № 14. — С. 141108.
66. Processing of photonic crystal nanocavity for quantum information in diamond [Текст] / I. Байн [и др.] // Diamond and Related Materials. — 2011. — Т. 20, № 7. — С. 937—943.
67. Nanofabricated solid immersion lenses registered to single emitters in diamond [Текст] / L. Marsiglia [и др.] // Applied Physics Letters. — 2011. — Т. 98, № 13. — С. 133107.
68. Diamond-based structures to collect and guide light [Текст] / S. Castelletto [и др.] // New Journal of Physics. — 2011. — Т. 13, № 2. — С. 025020.
69. Coupling of nitrogen-vacancy centers in diamond to a GaP waveguide [Текст] / К.-М. С. Фу [и др.] // Applied Physics Letters. — 2008. — Т. 93, № 23. — С. 234107.
70. Wiring up pre-characterized single-photon emitters by laser lithography [Текст] / Q. Shi [и др.] // Scientific Reports. — 2016. — Т. 6, № 1. — srep31135.
71. Fabrication of nitrogen vacancy color centers by femtosecond pulse laser illumination [Текст] / Y. Liu [и др.] // Optics express. — 2013. — Т. 21, № 10. — С. 12843—12848.
72. Picosecond-laser bulk modification induced enhancement of nitrogen-vacancy luminescence in diamond [Текст] / S. M. Pimenov [и др.] // JOSA B. — 2016. — Т. 33, № 3. — B49—B55.
73. *Leech, P. W.* Reactive ion etching of diamond in CF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and Ar-based mixtures [Текст] / P. W. Leech, G. K. Reeves, A. Holland // Journal of Materials Science. — 2001. — Т. 36, № 14. — С. 3453—3459.

74. *Martin, A. A.* Subtractive 3D Printing of Optically Active Diamond Structures [Текст] / A. A. Martin, M. Toth, I. Aharonovich. — 2014.
75. Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping [Текст] / K. Ohno [и др.] // Applied Physics Letters. — 2012. — Т. 101, № 8. — С. 082413.
76. Measurement of density modification of laser-fusion plasmas [Текст] / H. Azechi [и др.] // Physical Review Letters. — 1977. — Т. 39, № 18. — С. 1144.
77. High resolution interferometric diagnostics of plasmas produced by ultrashort laser pulses [Текст] / S. Garnov [и др.] // Laser physics. — 2003. — Т. 13, № 3. — С. 386—396.
78. *Bulgakova, N. M.* Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion [Текст] / N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov // Appl Phys A. — 2001. — Т. 73, № 2. — С. 199—208.
79. Origin of Surface Conductivity in Diamond [Текст] / F. Maier [и др.] // Physical review letters. — 2000. — Т. 85, № 16. — С. 3472—3475.
80. *Evans, T.* Changes produced by high temperature treatment of diamond [Текст] / T. Evans // The properties of diamond. — 1979. — С. 403—425.

*Кононенко Виталий Викторович*

Лазерно-стимулированные процессы на поверхности алмаза

Автореф. дис. на соискание ученой степени докт. физ.-мат. наук

Подписано в печать \_\_\_\_\_.\_\_\_\_.\_\_\_\_\_. Заказ № \_\_\_\_\_

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография \_\_\_\_\_

