

На правах рукописи

Гололобов Виктор Михайлович

**Нанообляция монокристаллических алмазов
фемтосекундными лазерными импульсами**

01.04.21 – Лазерная физика

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Москва – 2019

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

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Кононенко Виталий Викторович.

Официальные оппоненты:

Гордиенко Вячеслав Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов, заведующий лабораторией сверхсильных световых полей;

Климентов Сергей Михайлович, к.ф.-м.н., заместитель директора Инженерно-физического института биомедицины НИЯУ МИФИ.

Ведущая организация:

Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН — филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

Защита состоится *13 ноября* 2019 года в *15:00* часов

на заседании диссертационного совета Д 002.063.01 при ИОФ РАН

по адресу г. Москва, ул. Вавилова, 38, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН

<http://www.gpi.ru>

Автореферат разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Кузькин

Кузькин Венедикт Михайлович
тел. +7 (499) 503-81-47

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Развитие технологий синтеза углеродных материалов [1], с превосходящими или новыми свойствами по сравнению с природными образцами, вызвало большой интерес к исследованиям их уникальных возможностей применения в различных областях науки и техники [2, 3]. Среди новых углеродных материалов можно выделить в первую очередь синтетический монокристаллический CVD (*chemical vapor deposition* – химическое осаждение из газовой фазы) алмаз [4, 5]. Прогресс технологии выращивания алмаза методом CVD открыл разнообразные перспективы создания на его основе различных элементов, приборов и устройств электроники и фотоники. Уже сейчас данные образцы, обладая рекордной теплопроводностью и прозрачностью в широкой области спектра, успешно применяются в качестве окон для вывода излучения мощных ИК лазеров [3, 6] и источников терагерцового излучения [7]. Кроме того, алмаз, как широкозонный полупроводник, обладает повышенной радиационной стойкостью, что вызывает большой интерес для создания детекторов излучений [8]. Также можно отметить такие свойства алмаза, как высокая подвижность носителей заряда (до 4500 и 3800 см²/В·с для электронов и дырок соответственно), высокое пробойное напряжение и большое сопротивление. Однако наряду с указанными достоинствами алмаза существует ряд факторов, обусловленные его физическими свойствами, тормозящие широкое внедрение синтетического алмаза. В частности, одним из значительных недостатков в использовании и применениях алмаза является его предельно высокая твердость и химическая инертность, что значительно усложняет обработку материала традиционными технологиями. Поэтому важной задачей является поиск новых методов обработки алмаза.

Существуют различные технологии структурирования поверхности/объёма алмаза, включающие в себя механические способы обработки, различные химические, ионно-лучевые и др. [2]. Однако самым

перспективным инструментом для решения задач микро- и нанообработки алмаза является лазерное излучение [9]. Традиционный метод лазерной обработки алмаза основан на импульсном нагреве и испарении (абляции) поверхностного слоя образца, которое сопровождается графитизацией – трансформацией алмазной решетки в зоне облучения в аморфную углеродную фазу [10]. Сама по себе лазерная графитизация алмаза является интересным и важным процессом. Для ряда приложений возможность тесного сосуществования проводящей и непроводящей фаз алмаза открывает интересные перспективы. Однако для многих оптических приложений её наличие означает дополнительные потери на поглощение, которые желательно минимизировать. Толщина такого сильно поглощающего слоя определяется глубиной зоны теплового воздействия и составляет $\sim 30 - 3000$ нм при варьировании длины волны и длительности лазерного импульса (от 100 фс до 1,5 пс) [11]. В настоящее время для удаления лазерно-графитизованного слоя используется избирательное окисление поверхности, протекающее в относительно узком диапазоне температур (580 – 620 °C). Но ни этот, ни другие методы (например, плазмохимическое травление) не обеспечивают полного удаления с поверхности неалмазной углеродной фазы, модифицированной излучением. Кроме того, абляция алмаза не всегда может обеспечить достаточную прецизионность обработки, так как сложно подобрать такой режим абляции, при котором скорость удаления материала будет достаточно малой и контролируемой [12].

Однако, как было показано в работе [12], возможен альтернативный метод лазерного воздействия на алмаз, названный наноабляцией. Обнаруженный эффект наноабляции характеризуется крайне низкими скоростями удаления материала (менее 1 нм/имп) и реализуется при плотностях энергии излучения, не достигающих порога графитизации [13]. Столь малые скорости, при которых в среднем за импульс удаляются отдельные атомы или кластеры атомов, обеспечивают сверхпрецизионную обработку поверхности алмаза. С другой стороны, очевидно, что для наблюдения результатов такого

лазерного воздействия требуется многоимпульсное облучение. Поэтому режим нанооблации, на первый взгляд, представляется недостаточно производительным. Однако уже сейчас появляющиеся современные технологические лазеры, имеющие ультравысокую частоту следования интенсивных фемтосекундных импульсов излучения (до 1 МГц) при значительной средней мощности на уровне 10 – 100 Вт, снимают данную проблему.

Для объяснения наблюдаемого эффекта был предложен качественный механизм нанооблации [13], заключающийся в фотостимулированной перестройке связей в кристалле алмаза. В результате лазерно-индуцированная часть поверхностных атомов углерода становится менее связанной с алмазной решеткой и способна вступить в реакцию окисления (эффект нанооблации наблюдался только в кислородсодержащей газовой среде), что приводит к постепенному удалению (травлению) вещества из облученной области.

К моменту начала написания настоящей диссертационной работы были проведены исследования [14-16] по нанооблации преимущественно наносекундными импульсами, в которых среди прочего отмечается отсутствие каких-либо видимых макроскопических изменений свойств поверхности в процессе нанооблации, характерных при макрографитизационной трансформации алмазной решетки. Однако в целом данное новое направление лазерной обработки оставалось практически неисследованным. В ходе выполнения настоящей работы были также опубликованы статьи [17-19] ряда авторов, ведущие исследования по нанооблации, и которые будут приведены в части литературного обзора.

Цель настоящей диссертационной работы заключалась в экспериментальном исследовании основных закономерностей нанооблации, а также в выявлении возможности применения процесса нанооблации для прецизионного микро- и наноструктурирования поверхности монокристалла алмаза. В экспериментах использовался титан-сапфировый лазер, генерирующий 100 фс импульсы на длине волны 800 нм, следующие с частотой

1 кГц. Для генерации второй и третьей гармоник ($\lambda = 400$ и 266 нм) использовались два нелинейных кристалла b-BaB₂O₄.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

установление основных закономерностей нанооблации монокристалла алмаза фемтосекундными лазерными импульсами с различной длиной волны в широком диапазоне интенсивности излучения;

выявление роли атмосферного кислорода в процессе нанооблации;

исследование возможности модификации алмазной решетки, вызывающей формирование центров окраски типа азот-вакансия в качестве источников люминесценции, а также создания в процессе нанооблации дифракционных элементов.

Защищаемые положения:

1. Для фемтосекундных импульсов с длиной волны 400 и 266 нм скорость удаления атомов углерода с поверхности монокристалла алмаза в режиме нанооблации определяется концентрацией N_e электрон-дырочных пар, индуцированных в результате поглощения излучения.
2. Генерация электрон-дырочных пар при нанооблации монокристалла алмаза обусловлена многофотонным механизмом поглощения фемтосекундного излучения. Концентрация носителей N_e зависит от плотности лазерной энергии, как $N_e \sim F^k$, где k – число квантов света, суммарная энергия которых превышает ширину запрещенной зоны в алмазе. Для ИК излучения $\lambda = 800$ нм число k составляет 4 и равно 2 для излучений с $\lambda = 400$ и 266 нм, что соответствует четырех- и двухфотонному поглощению света (непрямой и прямой двухфотонные переходы соответственно).
3. При различном давлении окружающей среды скорость нанооблации алмаза ведет себя немонотонно. В диапазоне давлений от атмосферного до 10^{-3} торр скорость нанооблации остается постоянной, однако при дальнейшем разрежении атмосферы до 10^{-5} торр происходит резкий рост (до 20 раз) эффективности удаления материала. Ниже этого критического

значения давления наблюдается практически линейное падение скорости нанообработки с уменьшением давления.

4. При нанообработке поверхности монокристалла алмаза фемтосекундным излучением ($\lambda = 266$ нм) в приповерхностном слое формируются заряженные и нейтральные азот-вакансионные комплексы, скорость генерации которых пропорциональна шестой степени плотности лазерной энергии.

Научная новизна работы. Впервые проведены исследования безграфитизационного режима лазерного травления алмаза при различном давлении окружающего воздуха и выявлены его основные закономерности. В результате проведенной работы показана экспериментальная возможность применения нанообработки алмаза для контролируемого наноструктурирования его поверхности. Впервые продемонстрирована возможность лазерной генерации структурных дефектов в решетке алмаза в результате многоимпульсной нанообработки.

Научная и практическая значимость. Полученные в работе результаты показали возможность использования нового режима лазерной обработки поверхности алмаза – нанообработки – в качестве лазерной технологии изготовления матричных источников света для квантовой оптики, а также алмазных дифракционных элементов и других поверхностных наноструктур.

Личный вклад диссертанта. Диссертант лично выполнил экспериментальные исследования, представленные в диссертации. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с соавторами опубликованных работ при непосредственном участии соискателя.

Публикации и апробация работы. Основные результаты опубликованы в 7 работах: 6 статей в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией, и 1 отчет о выполнении проекта РФФИ № 14-22-00243 «Углеродная фотоника». Список публикаций по теме диссертации приведен в конце автореферата. Результаты диссертационной работы включены в Отчет о

научно-исследовательской работе диссертанта в аспирантуре физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Также результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: III Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», 10-13 апреля 2014г., МИФИ, Москва; VIII Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», 15-20 апреля 2019г., МИФИ, Москва; 17th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'17), September 10–15, 2017, Busan, Korea; 19th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'19), September 15–20, 2019, Prague, Czech Republic. Публикации автора отражены в следующих библиографических базах данных: Web of Science, Scopus, РИНЦ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация содержит 106 страницы, включая 49 рисунков, 2 таблицы и список литературы из 143 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований.

В первой главе представлены основные свойства алмаза, приведены перспективные электронные и оптические устройства на его основе, описаны технология выращивания CVD алмазов и особенности лазерного воздействия на них.

В первом параграфе приведены основные сведения об алмазе, перечислены основные физические и химические свойства алмаза, определяющие как уникальность этого материала, так и его недостатки.

Во втором параграфе представлено современное состояние использования алмазов в электронике и оптике.

Третий параграф посвящен основным принципам CVD-метода синтеза монокристаллов алмаза и химические процессы при CVD.

В четвертом параграфе обсуждаются известные на данный момент режимы и физические основания лазерной обработки алмаза.

Во второй главе приведена схема облучения образцов алмаза и методы диагностики и анализа лазерно-индуцированных изменений поверхности образцов.

В первом параграфе приведена принципиальная схема лазерной установки, позволившая производить облучение поверхности образца, а также проводить интерферометрические исследования динамики формирования и развития лазерно-индуцированных процессов в алмазе. В экспериментах использовался титан-сапфировый лазер Tsunami (Ti:Al₂O₃, Tsunami, Spectra Physics) и регенеративный усилитель Spitfire (Spectra Physics), генерирующие 100 фс импульсы на длине волны 800 нм, следующие с частотой 1 кГц. Для генерации второй и третьей гармоник ($\lambda = 400$ и 266 нм) использовались два нелинейных кристалла b-BaB₂O₄.

Во втором параграфе приведена структурная схема оптической системы интерференционного микроскопа, с помощью которого проводился анализ результатов лазерной эрозии поверхности алмаза.

В третьем параграфе приводится подробное описание реализованного метода фемтосекундной интерферометрии, в основе которого лежит техника накачки и зондирования фемтосекундными лазерными импульсами и позволяющего проводить наблюдения и регистрацию быстропротекающих лазерно-индуцированных изменений показателя преломления света в алмазе с временным и пространственным разрешением 100 фс и 1 мкм соответственно.

В четвёртом параграфе приведено описание спектрометра Horiba JobinYvon LabRAM HR800, с помощью которого были идентифицированы примесно-вакансионные центры.

Третья глава посвящена экспериментальным результатам по лазерной нанооблации монокристалла алмаза.

В первом параграфе исследуются механизм ионизация монокристалла алмаза при его облучении фемтосекундными лазерными импульсами в режиме нанооблечения и скорость процесса нанооблечения. Ионизация алмаза производилась тремя гармониками $\lambda = 266, 400$ и 800 нм в широком диапазоне плотности энергии. Методом фемтосекундной интерферометрии регистрировалось локальное возмущение фазы пробного пучка, вызванное изменением показателя преломления в облученной области, что позволило наблюдать динамику формирования электрон-дырочной плазмы. Полученные зависимости концентрации плазмы от плотности лазерной энергии для трех гармоник (рис. 1) показали, что доминирующим механизмом ионизации в алмазе является многофотонное поглощение. Для основной гармоники 800 нм степень ионизации увеличивается пропорционально четвертой степени плотности энергии излучения и второй степени – для второй и третьей гармоник ($\lambda = 400$ и 266 нм). Такая степенная зависимость соответствует многофотонным межзонным переходам в алмазе: прямому переходу для 266 нм и непрямым для 400 и 800 нм.

Для выявления роли механизма поглощения света в процессе нанооблечения были получены скорости травления алмазной поверхности при различных плотностях энергии лазерных импульсов (рис. 2). Для второй и третьей гармоник скорость нанооблечения имела степенную зависимость от плотности энергии с порядком равным четырем.

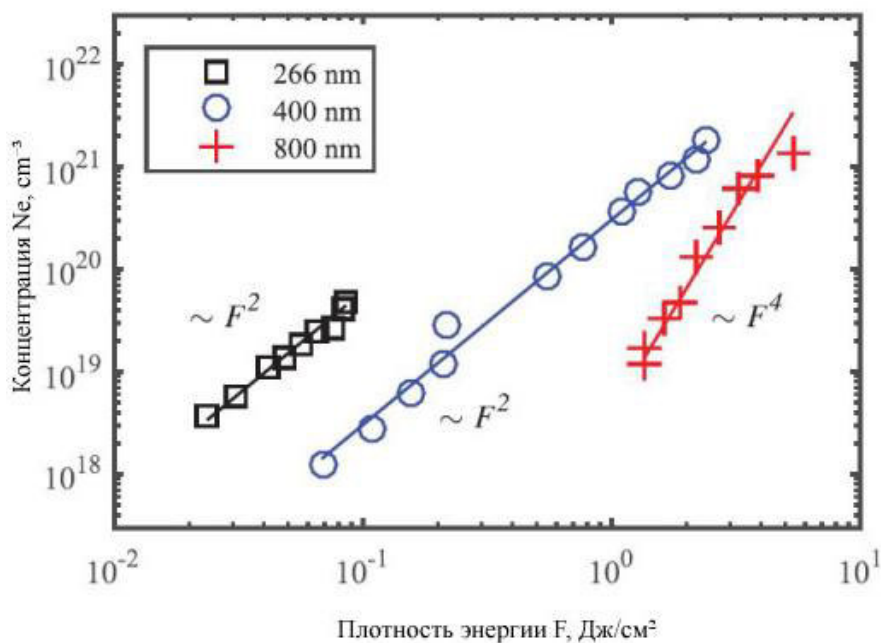


Рисунок 1. Концентрация электрон-дырочной плазмы при облучении монокристалла алмаза фс лазерными импульсами с различной длиной волны

Принимая во внимание двухфотонный процесс поглощения, был сделан вывод, что скорость наноабляции в случае фемтосекундных импульсов пропорциональна квадрату числа фотовозбужденных связей на поверхности, $r_{nano} \sim N_e^2$.

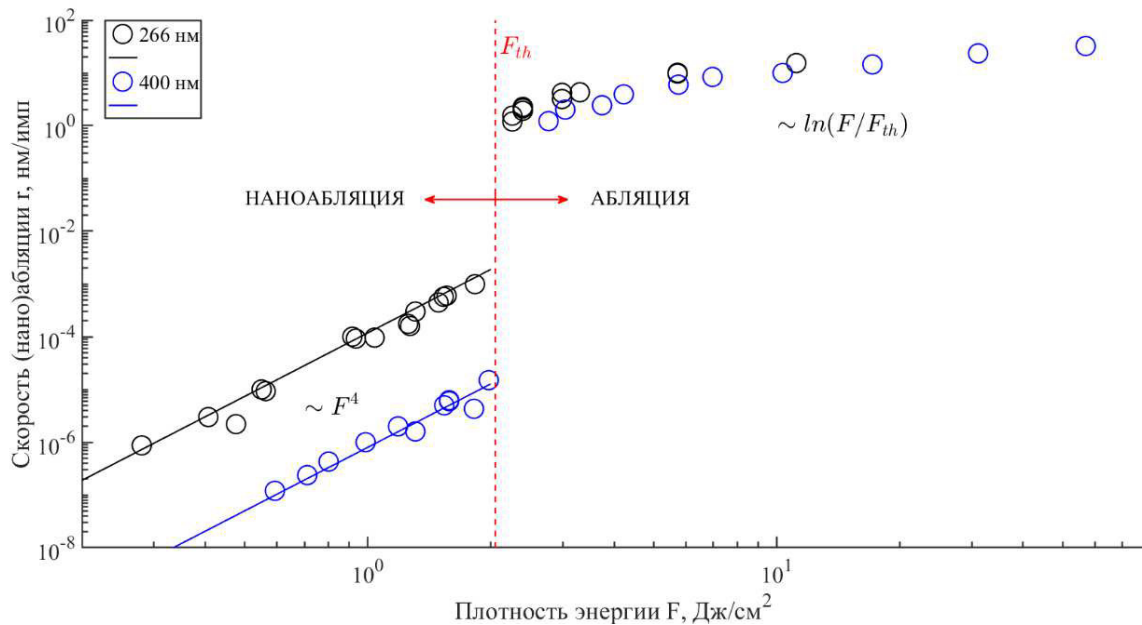


Рисунок 2. Скорость наноабляции/абляции при облучении монокристалла алмаза фс лазерными импульсами

На основе полученных данных (рис. 1 и 2) было показано, что вероятность фотоиндуцированной десорбции углерода для 400 и 800 нм определяется исключительно количеством возбужденных носителей. Этот факт может быть обусловлен тем, что фемтосекундное облучение вызывает фотохимическую реакцию на поверхности алмаза, в которой ключевым фактором становится взаимодействие поверхностных атомов углерода с атмосферным кислородом.

Во втором параграфе приведена полученная впервые зависимость скорости наноабляции от давления окружающего воздуха (рис. 3). Обнаружено, что данная зависимость является немонотонной. В диапазоне давлений от атмосферного до 10^{-3} торр скорость наноабляции остается постоянной, однако при дальнейшем разрежении атмосферы до 10^{-5} торр происходит резкий рост (до 20 раз) эффективности удаления материала. Ниже этого критического

значения давления наблюдается практически линейное уменьшение скорости наноабляции с уменьшением давления.

Наблюдаемая зависимость скорости наноабляции от давления воздуха в диапазоне $10^3 - 10^{-5}$ торр связывается нами с уменьшением толщины адсорбированного слоя воды, который замедляет фотоокисление алмаза, препятствуя проникновению кислорода к его поверхности и подавляя химическую реакцию алмаз-кислород.

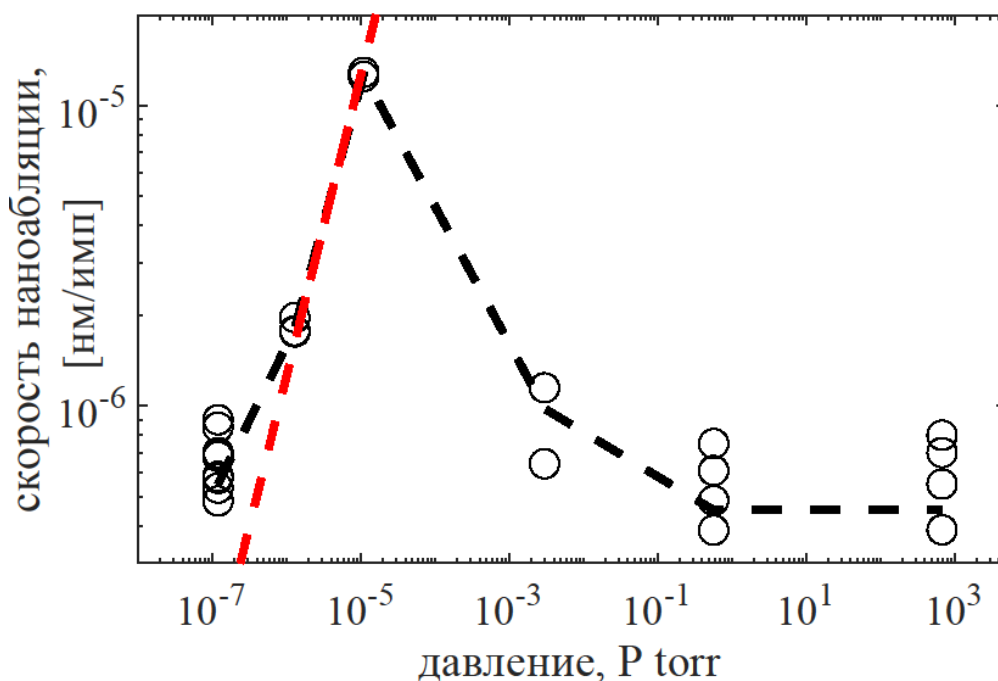


Рисунок 3. Скорость наноабляции монокристалла алмаза при различном давлении окружающего воздуха

Наличие акваслоя повышает потенциальный барьер, тем самым уменьшает вероятность окисления атомов углерода. Поэтому, несмотря на то, что в диапазоне давлений от 10^{-3} торр до атмосферного имеется избыток кислорода, эффективность процесса наноабляции оказывается крайне низкой.

Выход на стационарное значение скорости наноабляции, наблюдаемое в нашем эксперименте при давлении 10^{-3} торр, соответствует формированию за время между лазерными импульсами (1 мс) единичного завершеного атомного слоя (10^{15} cm^{-2}) на поверхности алмаза. Заметное для эффекта наноабляции

частичное формирование акваслоя начинает происходить уже при давлении 10^{-5} торр.

В ходе исследований было обнаружено, что при давлении 10^{-5} торр процесс нанооблации становится неустойчивым, а при меньших давлениях устанавливается режим окисления, когда скорость травления материала линейным образом падает с уменьшением концентрации кислорода.

В третьем параграфе на основе полученных в предыдущих разделах результатов были сформулированы основные принципы фотоиндуцированной химической реакции окисления, лежащей в основе процесса нанооблации алмаза. Ионизация алмаза приводит к “активации” поверхностных атомов N_{act} алмаза, и, как принято считать, этим активированным атомам становится легче вступить в реакцию с окислителем, чем другим, которые прочно связаны с решеткой. В присутствии кислородсодержащих групп, адсорбированных на поверхности алмаза, лазерное излучение может привести к реконфигурации химических связей и последующему образованию молекул CO и/или CO₂. Сформированные таким образом оксиды десорбируются, что приводит к постепенному удалению вещества из облученной области.

В четвертом параграфе анализируется стабильность нанооблации поверхности алмаза. Во-первых, установлена степень корреляции между скоростью нанооблации и

плотностью энергии в пятне облучения. Полученные экспериментальные оценки степени регулярности глубины формируемых структур показали, что они определяются как

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

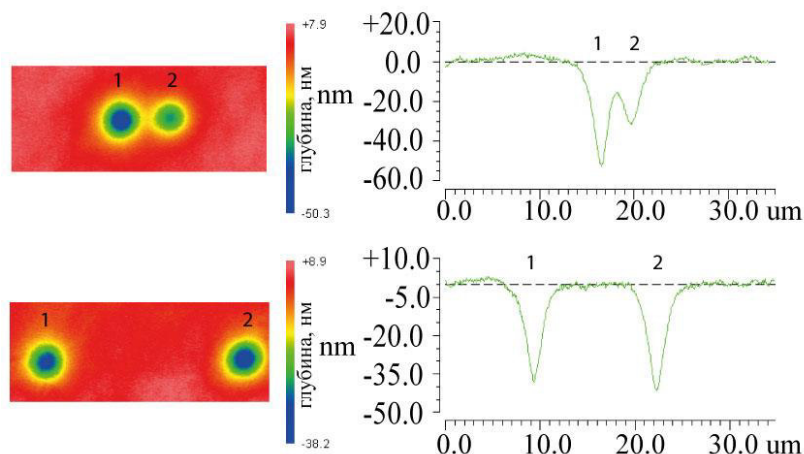


Рисунок 4. Профиль поверхности для нанооблационных кратеров. Расстояние между кратерами 3 мкм (сверху) и 12 мкм (снизу)

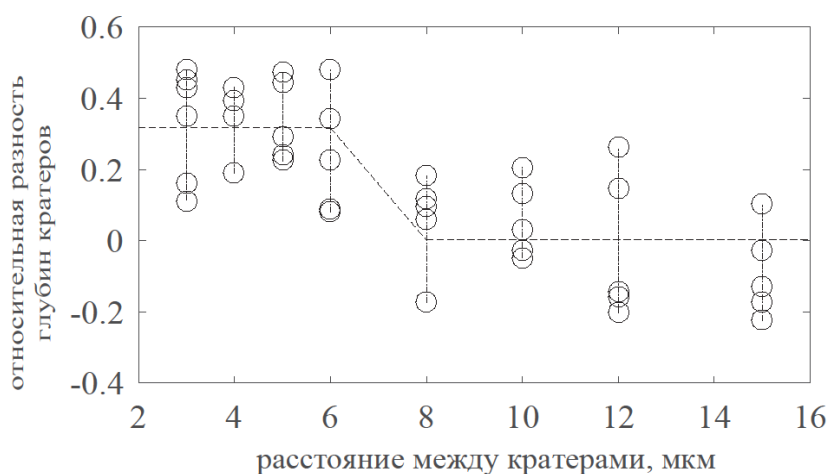


Рисунок 5. Зависимость относительной разности глубин кратеров от расстояния между ними

В ходе исследований был обнаружен интересный эффект. Оказалось, что при нанообляции алмаза в определенной окружающей области создается некое перманентное изменение, которое приводит к падению скорости нанообляции в близлежащем пятне облучения (рис. 4). На рис. 5 представлена зависимость относительной разности глубин кратеров от расстояния между ними. Вид данной зависимости свидетельствует о наличии определенной области, в которой процесс нанообляции происходит с меньшей скоростью. Если расстояние между кратерами менее 8 мкм, то глубина второго кратера в среднем на 32 % меньше, чем первого. Если же расстояние между кратерами превышает 8 мкм, то данный эффект исчезает (эффект “близости”). Было предположено, что в процессе нанообляции происходит формирование структурных дефектов, которые, возможно, и приводят к падению скорости нанообляции.

В четвертой главе продемонстрировано применение режима нанообляции в качестве прецизионного инструмента обработки алмазной поверхности, а также возможность генерации NV-центров вблизи поверхности монокристалла алмаза в процессе нанообляции.

В первом параграфе исследуются оптические свойства алмазной дифракционной структуры – массива 10 на 10 кратеров с диаметром в основании 4 мкм и с глубиной 130 нм (рис. 6). Для формируемой этим массивом дифракционной картины продемонстрировано хорошее соответствие между экспериментальными данными и результатами численного моделирования (рис. 7). Взаимное соответствие показывает, что сформированный 2D массив действительно работает как фазовая решетка высокого качества.

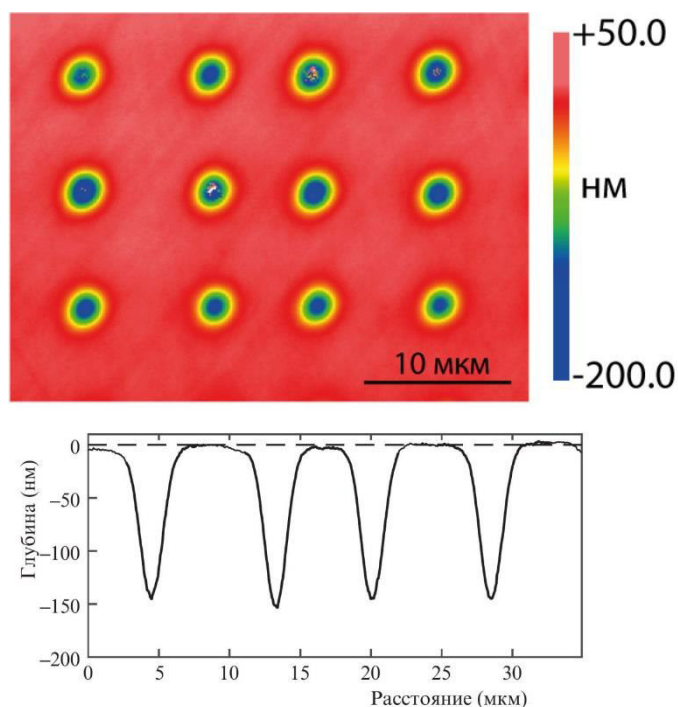


Рисунок 6. Участок двумерного массива кратеров на поверхности алмаза

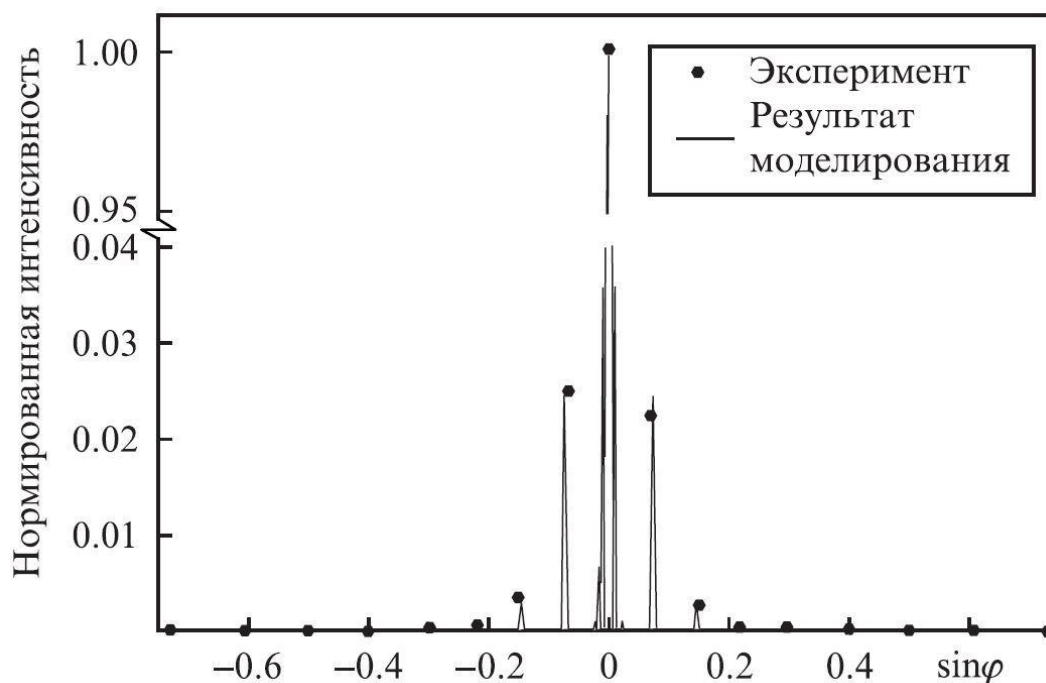


Рисунок 7. Угловое распределение интенсивности дифрагировавшего света; интенсивность нулевого максимума нормирована на единицу

Во втором параграфе приводятся результаты эксперимента, в котором с помощью фотолюминесцентной спектроскопии было обнаружено, что в процессе ультрафиолетовой фемтосекундной ($\lambda = 266$ нм, $\tau = 100$ фс) лазерной наноабляции алмаза происходит генерация центров окраски азот-вакансия (NV-центров) в тонком приповерхностном слое образца, содержащего примесь азота в количестве 0.5 ppm.

На рисунке 8 представлены два сопровождающих друг друга эффекта, которые возникают при наноабляции: а) формирование наноабляционного кратера и б) резкий рост интенсивности фотолюминесценции. Рост сигнала фотолюминесценции указывает на образование новых центров окраски. Максимальный сигнал, зарегистрированный в проведенных экспериментах после облучения, был примерно в десять раз больше, чем исходный. Анализ спектров фотолюминесценции показал, что созданные в ходе лазерного облучения дефекты-центры окраски являются NV-комплексами (азот-вакансия).

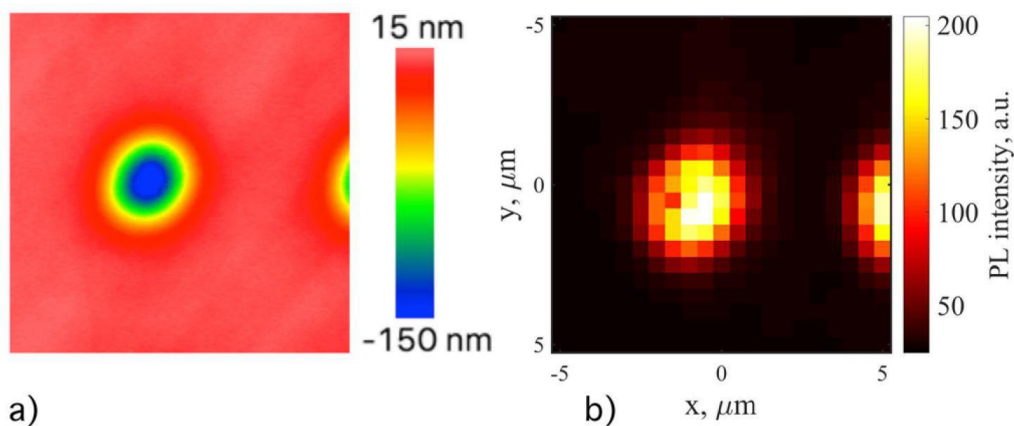


Рисунок 8. Лазерно-индуцированные процессы в алмазе при воздействии $2,6 \cdot 10^6$ импульсов лазерного излучения 100 фс с длиной волны 266 нм, $F \sim 0,4$ Дж/см²: (а) наноабляция, приводящая к образованию на поверхности кратера глубиной 130 нм (интерферометрия белого света, профилометр NewView 2000, Zygo); (б) усиление фотолюминесценции, вызванное образованием NV-центров в облученной области (картирование было выполнено с помощью спектрометра LabRam HR-800; шаг сканирования составлял 0,5 мкм).

Типичные спектры фотолюминесценции состояли из узких нулевых фонных линий (НФЛ) и широких боковых полос (рис. 9). Наблюдались как

нейтральный NV^0 (НФЛ при 575 нм), так и отрицательно заряженный NV^- (НФЛ при 638 нм) центры.

С целью установления связи между количеством удаленного углерода в процессе нанооблации и концентрацией созданных NV-центров было проведено облучение алмаза при различной плотности лазерной энергии в диапазоне от 0.04 до 0.6 Дж/см². Результаты данного эксперимента представлены на рисунке 10, на котором показана динамика изменения интегрального сигнала фотолюминесценции и скорости травления поверхности алмаза при различной плотности энергии импульсов. При плотности энергии выше 0.7 Дж/см², наблюдалась постепенная графитизация поверхности алмаза. Режим облучения при более низких плотностях лазерной энергии (≤ 0.6 Дж/см²) соответствовал нанооблации и стабильной генерации NV-комплексов. Глубина нанооблационных кратеров была пропорциональна количеству импульсов и обычно составляла 10 - 100 нм. В тоже время изменение сигнала фотолюминесценции в зависимости от дозы облучения оказалось нелинейным и близким к логарифмическому закону в отличие от процесса травления поверхности алмаза.

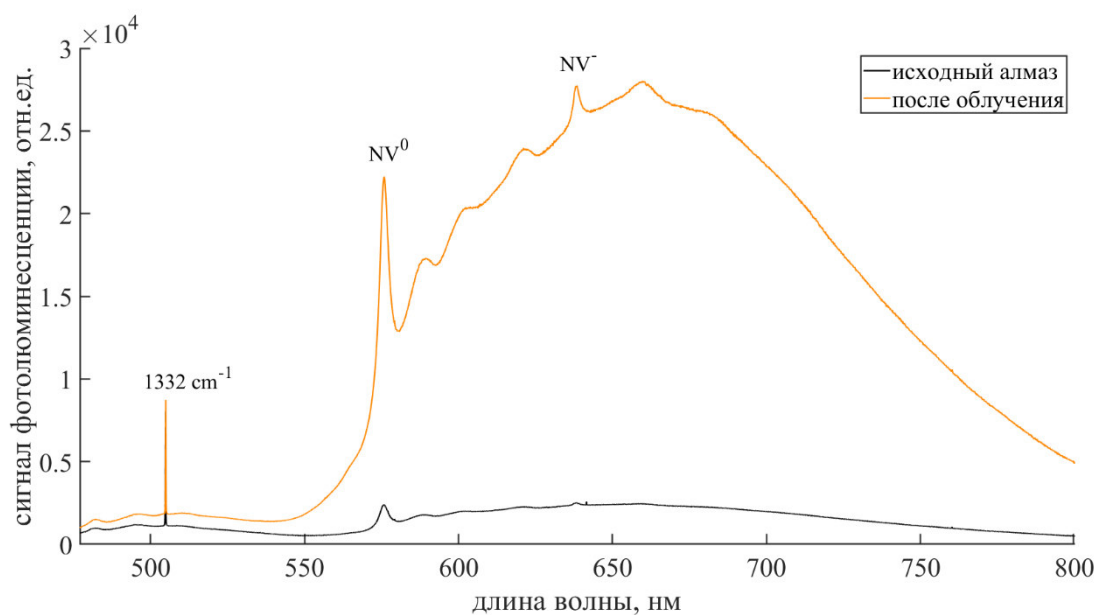


Рисунок 9. Спектры фотолюминесценции, измеренные внутри и вне облученной области. Линия 505 нм соответствует комбинационному рассеянию (1332 см^{-1}).

Приведенные экспериментальные данные на рис. 10 позволяют установить строгую корреляцию между скоростью наноабляции и скоростью генерации NV-центров. Скорость наноабляции рассчитывалась, как и ранее, а

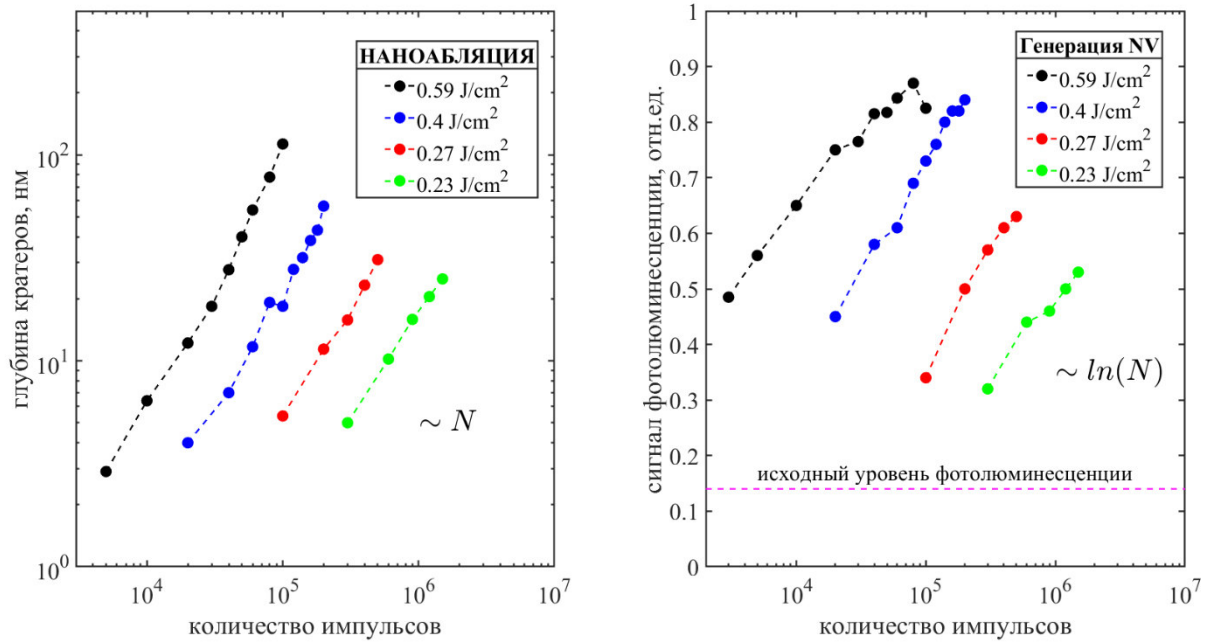


Рисунок 10. Глубина наноабляционных кратеров и интенсивность фотолюминесценции в зависимости от дозы лазерного облучения.

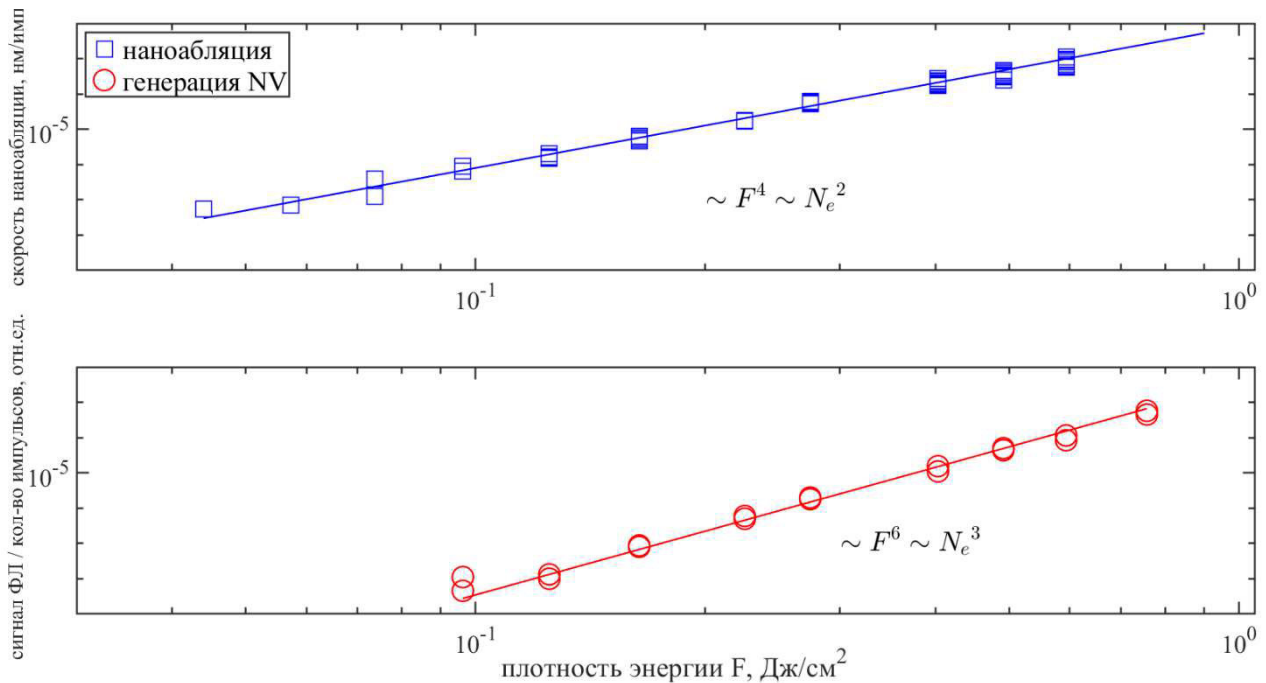


Рисунок 11. Скорость травления поверхности и скорость образования NV-центров в режиме наноабляции в зависимости от плотности лазерной энергии.

именно, как отношение глубины сформированного кратера к числу лазерных импульсов. Аналогичным образом рассчитывалась скорость генерации точечных дефектов как отношение приращения интенсивности фотолюминесценции и количества лазерных импульсов. При этом, чтобы исключить логарифмическую динамику изменения сигнала, расчет производился только на небольших дозах облучения. Указанный расчет приведен на рис. 11, на котором видно, что скорость наноабляции пропорциональна четвертой степени от плотности лазерной энергии, в то время как скорость формирования NV-центров пропорциональна шестой степени. Установленные степенные законы для скоростей процессов наноабляции и генерации NV-центров позволили предложить модель фотостимулированной генерации дефектов в алмазе.

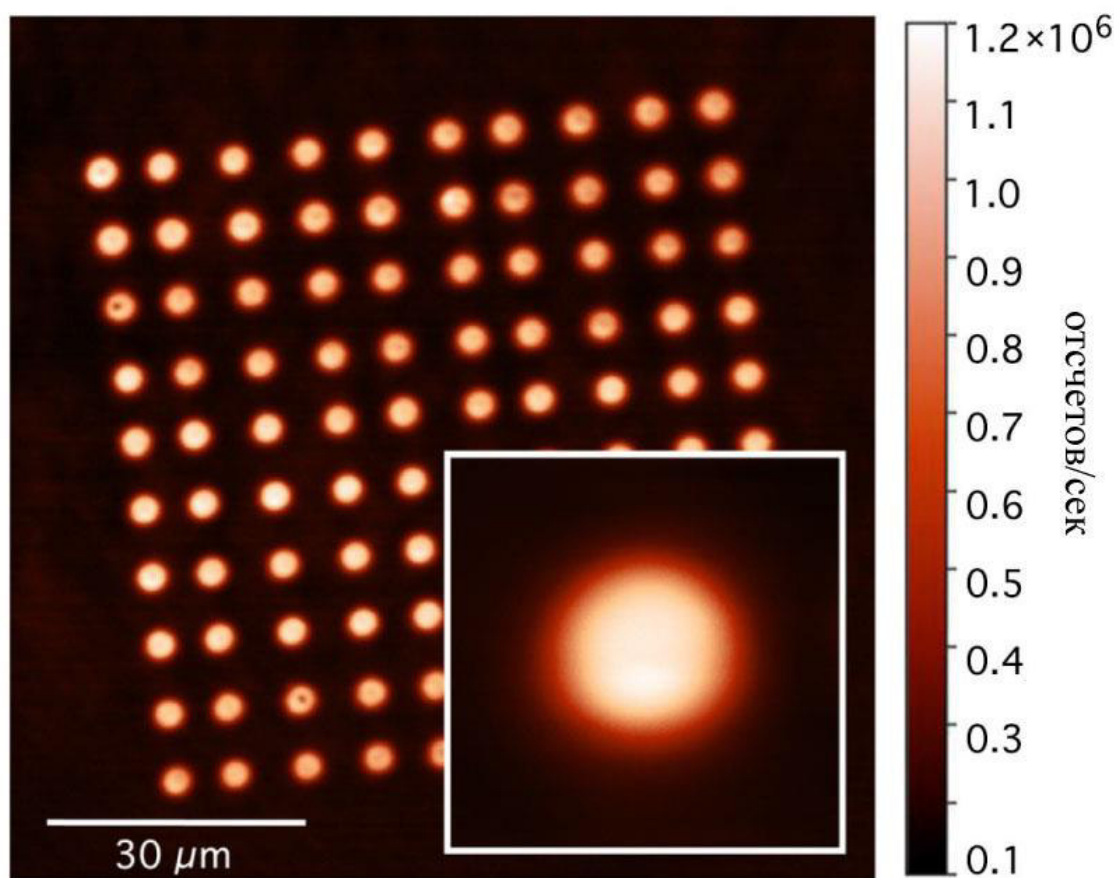


Рисунок 12. Изображение фотолюминесценции массива наноабляционных кратеров 10×10 с периодом 8 мкм на поверхности алмаза и увеличенное изображение отдельного пикселя (картирование производилось с помощью конфокального микроскопа).

На рисунке 12 проиллюстрирована воспроизводимость образования NV-центров в режиме наноабляции. На поверхности образца было сформировано 100 кратеров, средняя глубина которых составила 145 ± 10 нм. Стандартное отклонение значений лазерной энергии в процессе обработки составляло 1.5 %, а разброс сигнала фотолюминесценции – ± 5 %, в то время как контраст свечения достиг 10.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в режиме наноабляции скорость удаления вещества с поверхности монокристалла алмаза фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 400 и 266 нм определяется концентрацией N_e лазерно-индуцированной электрон-дырочной плазмы. Методом фемтосекундной интерферометрии с высоким пространственным и временным разрешением (1 мкм и 100 фс) показано, что в широком диапазоне плотностей импульсной энергии облучения $10^{-2} \leq F \leq 10$ Дж/см² концентрация носителей N_e в алмазе зависит от величины F по закону $N_e \sim F^k$, где k – число квантов света, суммарная энергия которых превышает ширину запрещенной зоны в алмазе ($k = 4$ для излучения с $\lambda = 800$ нм, $k = 2$ для импульсов с $\lambda = 400$ и 266 нм). Это свидетельствует о многофотонном механизме поглощения фемтосекундного излучения. Получены соответствующие оценки для коэффициентов многофотонного поглощения света.

2. Впервые изучена зависимость скорости наноабляции от давления окружающего воздуха. Обнаружено, что эта зависимость имеет немонотонный характер. Эффект объясняется экранирующим влиянием адсорбированного слоя воды на процесс импульсного травления алмазной поверхности кислородом. В диапазоне давлений от атмосферного до 10^{-3} Торр скорость наноабляции остается постоянной, однако при дальнейшем разрежении атмосферы до 10^{-5} Торр происходит резкий рост (до 20 раз) эффективности удаления материала. Ниже этого критического значения давления наблюдается

практически линейное падение скорости нанообработки с уменьшением давления.

3. Показана экспериментальная возможность применения нанообработки в качестве безграфитизационного режима лазерного травления монокристалла алмаза для наноструктурирования его поверхности. На примере двумерной дифракционной решетки, сформированной массивом из 100 нанообработанных кратеров глубиной порядка 130 нм, продемонстрировано хорошее соответствие между экспериментальными данными и численным моделированием.

4. Обнаружено, что при нанообработке фемтосекундным излучением ультрафиолетового диапазона (266 нм) поверхности монокристалла алмаза в приповерхностном слое формируются заряженные и нейтральные азотно-вакансионные комплексы (NV-центры). Установлено, что скорость генерации NV-центров пропорциональна шестой степени плотности энергии. Показана высокая стабильность генерации NV-центров от точки к точке поверхности монокристалла алмаза, что позволило создать на поверхности алмаза высококонтрастную люминесцирующую матрицу.

Цитируемая литература:

1. В.И. Конов, Углеродная фотоника / В.И. Конов. - М.: Наука, 2017. - 327 с.
2. Р.А. Хмельницкий, Н.Х. Талипов, Чучева Г.В., Синтетический алмаз для электроники и оптики / Хмельницкий Р.А. – М.: Издательство ИКАР, 2017. – 228 стр., илл.
3. R. P. Mildren and J. R. Rabeau, Optical Engineering of Diamond, 2013 Wiley-VCH.
4. D.W. Olson, Diamond, Industrial, US geological survey minerals yearbook, 2011, p. 21.2.
5. V.P. Varnin, V.A. Laptev, and V.G. Ralchenko, The State of the Art in the Growth of Diamond Crystals and Films / Inorg. Mater., 2006, vol. 42, No. 1, p. 1 – 18.
6. В.Е. Роголин, Е.Е. Ашкинази, А.Ф. Попович, В.Г. Ральченко, В.И. Конов, С.М. Аранчий, М.В. Рузин, С.А. Успенский, Материалы электронной техники, 2011, 3, 41.

7. В.Е. Роголин, И.А. Каплунов, Г.И. Кропотов, Оптические материалы для THz диапазона / Оптика и спектроскопия, 2018. Т. 125. № 6. с. 851-863.
8. T. Kononenko, V. Ralchenko, A. Bolshakov, V. Konov, P. Allegrini, M. Pacilli, G. Conte, E. Spiriti, All-carbon detector with buried graphite pillars in CVD diamond / Appl. Phys. A, 2014, 114, 297.
9. V.I. Konov, Laser in micro and nanoprocessing of diamond materials / Laser and Photonics Reviews, 2012, 6(6): 739-766.
10. M. Rothschild, C. Arnone, D.J. Ehrlich, Excimer-laser etching of diamond and hard carbon films by direct writing and optical projection / J. Vac. Sci. Tech. B, 1986. 4(1), 310-314.
11. V.V. Kononenko, T.V. Kononenko, S.M. Pimenov, M.N. Sinyavskii, V.I. Konov, F. Dausinger, Effect of the pulse duration on graphitisation of diamond during laser ablation / Quantum Electron., 2005, 35, 252.
12. V.N. Strekalov, V.I. Konov, V.V. Kononenko, S.M. Pimenov, Early stages of laser graphitization of diamond / Applied Physics A, 2003, 76(4): 603-607.
13. V.V. Kononenko, M.S. Komlenok, S.M. Pimenov, Photoinduced laser etching of a diamond surface / Quantum Electronics, 2007, 37(11): 1043-1046.
14. V. V. Kononenko, T. V. Kononenko, S. M. Pimenov, Vitali I. Konov, P. Fischer, V. Romano, H. P. Weber, A. V. Khomich, R. A. Khmel'nitskiy, V. N. Strekalov, Laser-induced structure transformations of diamonds / SPIE 2003, vol. 5121.
15. Eduardo Granados, David J. Spence, Richard P. Mildren, Deep ultraviolet diamond Raman laser / Optics Express, 2011, vol. 19, no. 11.
16. R.P. Mildren, J.E. Downes, J.D. Brown, B.F. Johnston, E. Granados, D.J. Spence, A. Lehmann, L. Weston, A. Bramble, Characteristics of 2-photon ultraviolet laser etching of diamond / Optical Materials Express, 2011, vol. 1, no. 4.
17. Baldwin C.G., Downes J.E., McMahon C. J., Bradac C., Mildren R.P., Nanostructuring and oxidation of diamond by two-photon ultraviolet surface excitation: An XPS and NEXAFS study / Physical Review B, 2014, 89(19): 195422.
18. A. Lehmann, C. Bradac, R.P. Mildren, Two-photon polarization-selective etching of emergent nano-structures on diamond surfaces / Nature Communications, 2014, vol. 5, article number 3341.

19. Weston L., Downes J. E., Baldwin C. G., Granados E., Tawfik Sherif Abdulkader, Cui X. Y., Stampfl C., Mildren R.P., Photochemical Etching of Carbonyl Groups from a Carbon Matrix: The (001) Diamond Surface / Physical Review Letters, 2019, 122(1): 016802.

Основные результаты диссертации опубликованы в статьях:

1. Kononenko V. V., Konov V. I., Gololobov, V. M., Zavedeev, E. V., Propagation and absorption of high-intensity femtosecond laser radiation in diamond / Quantum Electronics, 2014, 44(12): 1099-1103.
2. Kononenko V. V., Gololobov V. M., Komlenok M. S., Konov V. I., Nonlinear photooxidation of diamond surface exposed to femtosecond laser pulses / Laser Physics Letters, 2015, 12(9): 5.
3. Kononenko, V. V., Gololobov, V. M., Pashinin, V. P., Konov, V. I., Laser nanoablation of diamond surface at high pulse repetition rates / Quantum Electronics, 2016, 46(10): 899-902.
4. Kononenko V. V., Gololobov V. M., Konov V. I., Latent laser-induced graphitization of diamond / Applied Physics A, 2016, 122(3): 258.
5. Gololobov V. M., Kononenko V. V., Konov V. I., Laser structuring of the diamond surface in the nanoablation regime / Quantum Electronics, 2016, 46(12): 1154-1158.
6. Аннотация к итоговому отчету о выполнении проекта РФФ № 14-22-00243 «Углеродная фотоника», ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, 2018.
7. Kononenko V. V., Vlasov I. I., Gololobov V. M., Kononenko, T. V., Semenov T. A., Khomich A. A., Shershulin V. A., Krivobok, V. S., Konov, V. I., Nitrogen-vacancy defects in diamond produced by femtosecond laser nanoablation technique / Applied Physics Letters, 2017, 111(8): 4.