

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

На правах рукописи

Чэнь Цзяцзюнь

**СТРУКТУРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ АЗОТНЫХ
ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В АЛМАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
УЛЬТРАКОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ**

Специальность 1.3.19 – Лазерная физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Отделении квантовой радиофизики им. Н.Г. Басова Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

Научный руководитель: **Кудряшов Сергей Иванович**,
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Мартынович Евгений Федорович**,
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Иркутский филиал ФГБУН «Институт лазерной физики СО РАН»

Овчинников Андрей Владимирович,
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Центр коллективного пользования «Лазерный фемтосекундный комплекс» ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН»

Ведущая организация: ФГБУН «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Защита состоится 7 апреля 2025 года в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.262.01 на базе Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН, а также на сайте института www.lebedev.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.262.01,
д-р физ-мат. наук

А. С. Золотько

Общая характеристика работы

Актуальность темы и степень ее разработанности

Чистые алмазы состоят из атомов углерода, которые соединены ковалентными sp^3 -связями и образуют высокоупорядоченную кристаллическую структуру. Еще до становления современной физики твердого тела алмазы уже представляли значительный интерес для научных исследований. Однако, с начала 1970-х годов фокус внимания исследователей постепенно сместился на изучение примесных алмазов в связи с развитием технологий их искусственного синтеза, которые позволили вводить примеси в процессе выращивания кристалла и получать полупроводниковые алмазы с определенными оптическими и электронными свойствами. Такие алмазы стали объектом интенсивных исследований как потенциальные кандидаты для нового поколения полупроводников [1, 2]. В 1976 году В.С. Вавилов и др. впервые провели систематическое исследование примесных алмазов [3], подробно описав сверхтонкую структуру энергетических уровней акцепторных состояний в алмазах p -типа, что стало важной основой для понимания влияния примесей на электронную структуру алмаза. В последние годы, интерес к примесным алмазам значительно возрос в связи с активным развитием технологий фотонных интегральных схем [4]. Это обусловлено наличием в примесных алмазах ряда оптических центров, охватывающих диапазон излучения от видимого света до ближнего инфракрасного. Большинство этих оптических центров обладает высоким дипольным моментом, что обеспечивает эффективное взаимодействие с внешними электромагнитными полями. Благодаря этому появляется возможность точно и эффективно управлять квантовыми состояниями оптических центров посредством внешнего возбуждения, что имеет большое значение для фотоники и квантовой информатики [5, 6].

В исследованиях примесных оптических центров в алмазе особое внимание уделяется азотным центрам, которые широко распространены как в синтетических, так и в природных алмазах, и характеризуются структурным разнообразием [7, 8]. Среди азотных оптических центров особое место занимает NV-центр – стабильная дефектная структура «азот-вакансия», которая активно изучается с 1990-х годов [9–11]. Первоначальные исследо-

вания были сосредоточены на анализе их спектральных характеристик для глубокого понимания электронной конфигурации NV-центра. В настоящее время электронные свойства NV-центра хорошо изучены: они обладают длительным временем спиновой когерентности (до 8 часов [12]) и способны излучать одиночные фотоны, что делает их важными для применений в квантовой информатике и сенсорике [13–16]. Помимо NV-центра, в алмазе присутствуют и другие виды азотных центров с различной степенью агрегации, каждый из которых обладает уникальными оптическими и спиновыми характеристиками. Это подчеркивает важность азотных оптических центров для научных исследований и технологических применений.

Для создания оптических центров в алмазе или изменения их типов и пространственного распределения в соответствии с требованиями различных технологических приложений на сегодняшний день применяются различные методы их модификации. Традиционные методы включают термическую обработку, ионную имплантацию и пучковое облучение [17–19]. Однако, наиболее перспективным представляется метод облучения алмаза ультракороткими лазерными импульсами. Данный метод основан на использовании фотонов с относительно низкой энергией (ниже ширины запрещенной зоны), которые посредством многофотонного поглощения возбуждают свободные носители заряда в области вблизи фокальной области. Это позволяет избежать возбуждения системы за пределами выбранной области и обеспечивает возможность точной микрообработки внутри алмаза на атомарном уровне. Кроме того, необходимо убедиться, что длительность импульса находится в подходящем диапазоне, обеспечивая достаточную плотность носителей заряда и предотвращая повреждение материала, вызванное лавинной ионизацией [20–22].

Так, в работе [23] с использованием фемтосекундного лазера были созданы NV-центры с вероятностью успеха до $45 \pm 15\%$ в сверхчистом синтетическом алмазе с концентрацией азота менее 5 ppb. При этом индуцированные NV-центры располагались в заданном положении с погрешностью меньше 200 нм. Основные механизмы создания NV-центров в данном методе основаны на локальной фотоионизации в фокальной области, в результате чего образуются IV-пары (дефекты междуузлия-вакансия), которые являются мобильными и могут служить затравочными структу-

рами, стимулирующими трансформацию других оптических центров [23, 24]. Данный подход имеет особое значение в области фотоники и квантовых технологий, где ключевыми являются миниатюризация и интеграция оптических элементов на одной подложке для создания трехмерных фотонных интегральных схем [25, 26]. В последнее время исследования лазерной записи оптических центров в алмазах сосредоточены на создании и исследованиях NV-центров в высокочистых синтетических алмазах [27–29]. Концентрация примеси азота в этих алмазах крайне мала и находится на уровне ppb (10^{-9}). В таких условиях в фокальном объеме приблизительно 1 мкм^3 может находиться только 10^2 атомов азота. Под воздействием лазерного излучения между азотом и фотогенерируемыми вакансиями происходит простая химическая реакция $N + V = NV$. С другой стороны, в алмазе с высоким содержанием азота (концентрация азота от 10^{-6} до 10^{-3}) в фокальном объеме содержится значительно большее количество различных азотных центров $N_x V_y$. Их количество может превышать в миллион раз таковые для высокочистых алмазов. Учитывая малое расстояние между центрами, под действием лазерного облучения возможны более сложные химические реакции. Однако до настоящего времени высокоазотсодержащие алмазы не были предметом специализированных исследований, что указывает на **актуальность** данной работы.

Цель и задачи работы

Цель работы заключается в определении условий и механизмов трансформации азотных оптических центров в высокоазотных синтетическом алмазе Ib-типа и природном алмазе Ia-типа под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов при варьировании параметров лазерного излучения.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Характеризация исходного примесно-дефектного состава синтетического и природного алмаза и определение их содержания с помощью различных оптических спектральных методов анализа.
2. Структурная модификация в алмазах под действием ультракоротких лазерных импульсов при варьировании параметров лазерного излучения.

3. Характеризация примесно-дефектного состава облученного синтетического и природного алмазов и определение изменения содержаний оптических центров с помощью различных оптических спектральных методов анализа.
4. Определение механизмов трансформации примесно-дефектного состава алмазов под действием ультракоротких лазерных импульсов.

Научная новизна работы

1. Осуществлена модификация фемтосекундным лазерным излучением высокоазотных синтетического и природного алмазов.
2. Обнаружен эффект обесцвечивания красного высокоазотного синтетического алмаза фемтосекундным лазерным излучением и установлены режимы процесса.
3. Установлен механизм агрегации мелких (C-, NV-) азотных центров в крупные (НЗ-) азотные центры под действием фемтосекундного лазерного излучения при низких концентрациях IV-пар.
4. Установлен механизм дизагрегации крупных (А-, В1-, НЗ-, Н4-) азотных центров в NV-центры под действием фемтосекундного лазерного излучения при высоких концентрациях IV-пар.

Практическая значимость работы

Впервые осуществлена модификация фемтосекундным лазерным излучением дефектно-примесного состава высокоазотных синтетического и природного алмазов, представляющая общий интерес для фотоники алмазов. Реализован эффект изменения окраски (обесцвечивания) красного высокоазотного синтетического алмаза фемтосекундным лазерным излучением. Обнаружена агрегация мелких (C-, NV-) азотных центров в крупные (НЗ-) азотные центры под действием фемтосекундного лазерного излучения при низких концентрациях IV-пар, представляющая практический интерес для лазерной маркировки алмазов. Обнаружена дизагрегация крупных (А-, В1-, НЗ-, Н4-) азотных центров в NV-центры под действием фемтосекундного лазерного излучения при высоких концентрациях IV-пар,

также представляющая практический интерес для лазерной маркировки алмазов.

Методология и методы исследования

В данной работе для модификации оптических центров в алмазах применялся метод облучения ультракороткими лазерными импульсами с использованием фемтосекундной лазерной системы. В результате лазерного облучения в алмазе была сформирована матрица из микрометок, полученных при различных энергиях импульса и временах экспозиции. Для характеристики примесно-дефектного состава в этих областях использовались различные методы спектроскопии, такие как ИК-спектроскопия, спектроскопия в УФ и видимой областях, сканирующая конфокальная фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия.

Положения, выносимые на защиту

1. В красном синтетическом алмазе Ib-типа с высокой концентрацией (350 ± 28 ppm) C-центров под действием жестко-фокусированных ($NA=0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм и энергией в диапазоне 0.6–1.6 мкДж (интенсивность не превышает 1.5 ТВт/см²) происходит локальная агрегация C-центров в H3-центры с участием фотогенерируемых вакансионно-междоузельных пар.
2. При модификации красного синтетического алмаза Ib-типа генерация вакансионно-междоузельных пар под действием жестко-фокусированных ($NA=0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм и энергией в диапазоне 0.6–1.6 мкДж (интенсивность не превышает 1.5 ТВт/см²) происходит в результате межзонного фотовозбуждения электрон-дырочной плазмы через двухфотонный промежуточный резонанс C-центра.
3. Для бесцветного природного алмаза IaAB-типа, подвергающегося воздействию жестко-фокусированных ($NA=0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм и энергией в диапазоне 0.6–1.6 мкДж существует пороговая энергия импульсов излучения

(0.5 мкДж, интенсивность менее 18 ТВт/см² без учета нелинейных потерь), ниже которой происходит агрегация исходных А-, В1-центров в Н3-, Н4-центры, а выше – распад крупных агрегированных центров в NV-центры с участием вакансий.

Степень достоверности

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с применением надежных и отработанных методов, а также публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на семинарах ОКРФ ФИАН, а также на международной конференции «Ultrafastlight-2024», «Ultrafastlight-2023» и «Ultrafastlight-2022», Москва, Россия.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертационной работе, были получены автором лично или при его непосредственном участии. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, при этом вклад диссертанта был определяющим.

Публикации по теме диссертации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 11 печатных изданиях, 7 из которых изданы в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus [A1–A7], 4 – в тезисах докладов [B1–B4].

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, благодарности, списка сокращений и условных обозначений, и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 130 страниц, включая 42 рисунка и 4 таблицы. Список литературы содержит 118 наименования.

Основное содержание работы

Во ВВЕДЕНИИ обосновывается актуальность исследования структурных трансформаций азотных оптических центров в алмазах под действием ультракоротких лазерных импульсов. Сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, а также изложены положения, выносимые на защиту.

ПЕРВАЯ ГЛАВА представляет собой литературный обзор по теме диссертационного исследования.

В разделе 1.1 представлена классификация алмазов, основанная на типах содержащихся в них примесных центров.

В разделе 1.2 приведено подробное обсуждение атомных структур и оптических свойств наиболее распространенных азотных оптических центров в алмазе. Также приведены краткие сведения об их электронных и оптических свойствах.

В разделе 1.3 представлено описание основных методов модификации оптических центров в алмазе. Кратко рассмотрены их физические основы, преимущества и недостатки.

В разделе 1.4 представлены основные спектральные методы для изучения характеристик оптических центров. Описаны их основные принципы работы и области применения.

В разделе 1.5 рассматриваются особенности распространения ультракоротких импульсов и процессы возбуждения/релаксации в примесном алмазе, кратко описаны механизмы лазерной генерации дефектов в алмазе.

В разделе 1.6 приведено заключение по первой главе.

ВТОРАЯ ГЛАВА посвящена объектам и методам исследования.

В разделе 2.1 представлено описание двух алмазных образцов, использованных в исследовании: Первый образец представляет собой синтетический алмаз Пб-типа, содержащий оптические центры С, NV^0 , NV^- и N3. Среднее содержание С-центров, определенное по ИК-поглощению, составляет 350 ± 28 ppm. Второй образец – природный алмаз IaAB-типа, характеризующийся присутствием оптических центров А, В1, N3, NV^0 ,

NV⁻, GR1, ND1, H3 и H4. Средние концентрации А- и В1-центров по ИК-поглощению составляют 437 ± 27 и 630 ± 72 ppm, соответственно.

В разделе 2.2 представлены методы исследования и использованные оборудования. Для характеристики оптических центров применялся ряд спектральных методов: инфракрасная спектроскопия, спектрофотометрия в ультрафиолетовом (УФ) и видимой областях и сканирующая конфокальная фотолюминесцентная спектроскопия.

В разделе 2.3 приведено описание параметров фемтосекундной лазерной системы и экспериментальных условий для реализации лазерной модификации внутри алмазов. На рисунке 1 представлен стенд экспериментальной установки для лазерной модификации. Лазерные импульсы

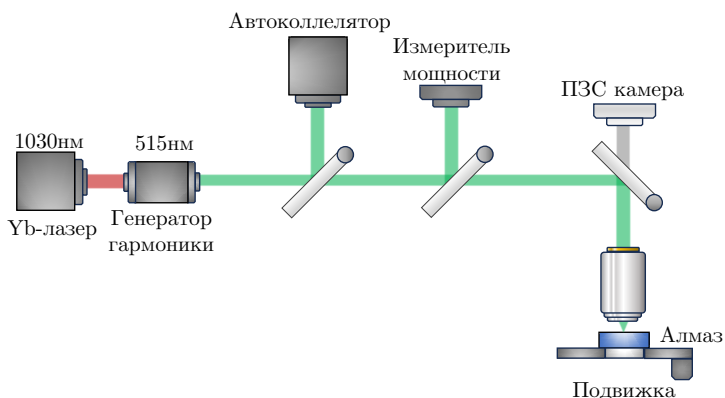


Рисунок 1 – Стенд установки для лазерной модификации в алмазах

с длиной волны 515 нм, длительностью 300 фс и частотой повторения 100 кГц проходят через собранную оптическую схему и сфокусируются микрообъективом с числовой апертурой 0.25NA внутрь кристалла алмаза, установленного на трехосевой моторизованной платформе. Размер лазерного пятна в алмазе составляет приблизительно 1.7 мкм (радиус на уровне $1/e$ интенсивности) на глубине 240 мкм в синтетическом и 360 мкм в природном алмазе, скорректированной с учетом показателя преломления. Лазерное облучение проводилось с изменением времени экспозиции 10, 30, 60, 120, 240 секунд при варьировании энергии импульсов 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 и 1.6 мкДж. В результате были получены матрицы из отдельных точек осветленного материала размером в несколько микрон,

выделенным на фоне необлученной области на трехмерном фотолюминесцентном изображении.

В разделе 2.4 приведено заключение по второй главе.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА посвящена изучению структурных трансформаций оптических центров в синтетическом алмазе Ib-типа под действием жесткофокусированных ($NA=0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм и энергией в диапазоне 0.6 – 1.6 мкДж (интенсивность не превышает 1.5 ТВт/см²). Результаты исследования показали, что в зависимости от энергии и времени экспозиции облучения лазерными импульсами происходит локальное обесцвечивание образца из-за снижения поглощения в диапазоне от 400 до 650 нм. Это связано с процессами агрегации из C- и NV-центров в N3-центры с участием вакансионно-междоузельных пар, генерируемые в результате межзонного фотовозбуждения электрондырочной плазмы через двухфотонный промежуточный резонанс C-центра и последующей автолокализации горячих электронов в зоне проводимости (дырок – в валентной зоне).

В разделе 3.1 приведены результаты спектрофотометрических исследований в УФ и видимой областях. В областях, подвергнутых воздействию лазерного излучения, наблюдается локальное обесцвечивание (рисунок 2а), обусловленное снижением поглощения в видимом диапазоне от 420 до 700 нм. На нормированных спектрах пропускания (рисунок 2б) наблюдаются усиленные пики пропускания, связанные со уменьшением концентрации C-, NV⁰- и NV⁻-центров. Это свидетельствует о структурных изменениях этих центров под воздействием лазерных импульсов.

При изменении количества оптических центров с N_0 на N^* имеется соотношение, связанное с коэффициентом пропускания как: $T/T_0 - 1 \propto (N_0 - N^*)$, где T_0 и T – коэффициенты пропускания до и после облучения. На рисунке 3 демонстрируется квадратичная зависимость изменения количеств C- и NV⁰-центров от энергии лазерного импульса. Учитывая, что при данной длине волны 515 нм для возбуждения C-центров и NV-центров требуется разное количество фотонов (двухфотонное возбуждение $E_i = 3.77$ эВ для C-центров и однофотонное возбуждение $E_i = 2.16$ эВ для NV⁰-центров), можно сделать вывод о том, что структурные трансформации оптических центров не происходят непосредственно через их воз-

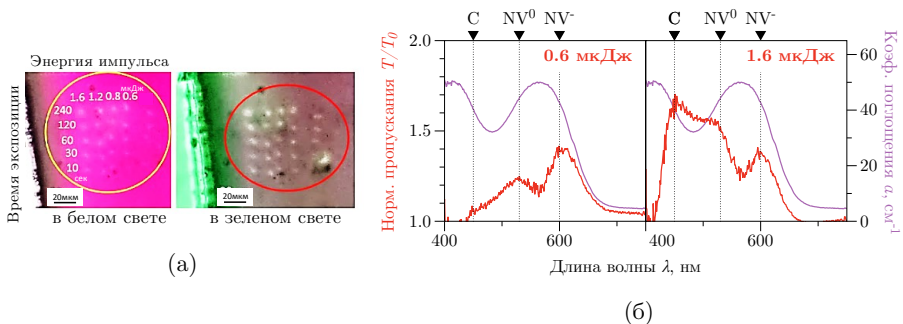


Рисунок 2 – (а) Локальное обесцвечивание окраски алмаза Ib-типа и (б) нормированные спектры пропускания микрометок, полученных в результате лазерного облучения при энергиях импульса 0.6 и 1.6 мкДж в течение 240 сек с частотой повторения 100 кГц

бужденные состояния, вместо этого трансформации обусловлены другим общим фактором.

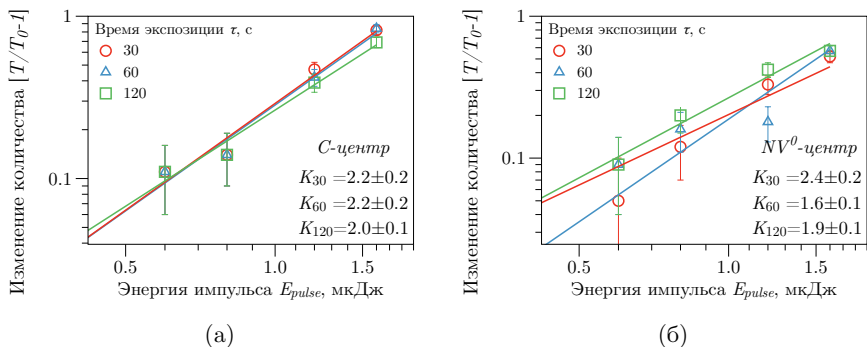


Рисунок 3 – Зависимости изменения количества (а) С-центров и (б) NV^0 -центров от энергии импульса при разных временах экспозиции с частотой повторения 100 кГц

Согласно [30, 31], фотогенерируемые вакансионно-междоузельные пары (IV-пары) являются затравочными дефектами для трансформации оптических центров, их известным источником является процесс автолокализации горячих электронов в зоне проводимости (дырок – в валентной зоне). В исследуемом алмазе Ib-типа при облучении УКИ электроны возбуждаются в зону проводимости по двум возможным путям: первый – меж-

зонное возбуждение через трехфотонное поглощение, что менее вероятно в примесных алмазах с высокой концентрацией дефектов. Второй – в результате резонансно-усиленной многофотонной ионизации через энергетический уровень дефекта. Учитывая низкую концентрацию NV-центров по сравнению с С-центрами в нашем алмазе, можно предположить, что электроны имеют большую вероятность возбуждаться через «2 поглощения + 1 туннелирование из возбужденного уровня С-центра» в зону проводимости (энергия дефектного уровня $E_C = E_{ВЗ} + 3.77$ эВ). При этом параметры Келдыша γ для этих процессов составляют 1 и 0.5, соответственно.

В разделе 3.2 представлены результаты ИК-спектроскопии. Спектры ИК-поглощения (рисунок 4) демонстрируют снижение поглощения С-центра после лазерной обработки. Среднее содержание С-центров уменьшилось на 100 ± 8 ppm ($[C] = (25 \pm 2)\mu_{1135\text{см}^{-1}}$, [32]). Для оценки локального изменения коэффициента пропускания был проведен перерасчет с учетом размера микротрека ($D \approx 270$ мкм, измеренный в трехмерном ФЛ изображении, не представлено в автореферате), основанный на использовании уравнения Бугера-Ламберта в неоднородной среде. В результате получено, что изменение коэффициента пропускания составляет 95%. Данный результат указывает на высокую эффективность лазерной обработки и предполагает почти полную конверсию С-центров в зоне облучения.

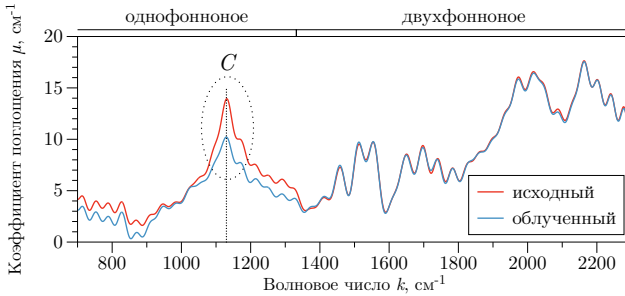


Рисунок 4 – Спектр ИК-поглощения исходного и облученного синтетического алмаза Ib-типа

В разделе 3.3 приведены результаты сканирующей фотолюминесцентной спектроскопии. На рисунке 5 представлены спектры ФЛ исходного алмаза и микрометки, полученной в результате лазерного облучения

при энергии импульса 1.6 мкДж в течение 240 сек. Как показано на рисунке, помимо увеличения интенсивности ФЛ НЗ/Н4-центров, наблюдается снижение интенсивности ФЛ NV⁰- и NV⁻-центров, что соответствует результатам спектрофотометрии и ИК-поглощения.

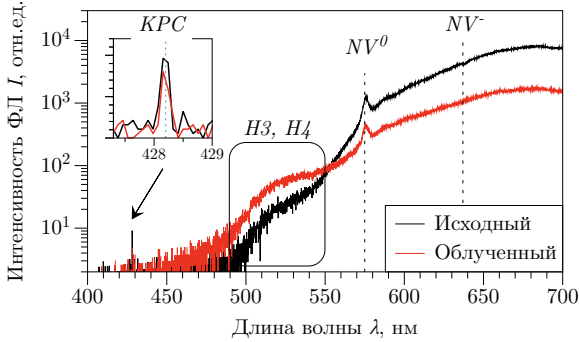


Рисунок 5 – Спектры ФЛ исходного алмаза и микрометки, облученной при энергии импульса 1.6 мкДж в течение 240 сек с частотой повторения 100 кГц, спектры были сняты на глубине 200 мкм, где изменение интенсивности ФЛ наиболее значительно

На рисунке 6 показаны изменения интенсивности ФЛ НЗ/Н4- и NV-центров в микрометках, полученных в результате лазерного облучения при разных энергиях импульса, данные зависимости вместе с результатами спектрофотометрии указывают на агрегацию С- и NV-центров в НЗ-центры (если не принимая во внимание маловероятное образование высокоагрегированного Н4-центра) при участии фотогенерируемых IV-пар.

Учитывая высокий коэффициент линейного поглощения $\alpha = 40 \text{ см}^{-1}$ (см. рисунок 2б) и коэффициент двухфотонного поглощения резонансного уровня С-центра $\beta_2 = 10 \text{ см}^2/\text{ГВт}$ (Частное сообщение в ЛЛНБ ОКРФ ФИАН, 2024), интенсивность в фокусе при энергии импульса 1.6 мкДж (NA=0.25) не превышает $1.5 \text{ ГВт}/\text{см}^2$ по формуле $I = I_0 e^{-\alpha z} [(\beta/\alpha) I_0 (1 - e^{-\alpha z})]^{-1}$, где I_0 – интенсивность на поверхности [33].

Кроме того, интенсивность линии комбинационного рассеяния света (КРС) по глубине схожа как для необлученного, так и для облученного алмаза (рисунок не представлен в автореферате), указывая на отсутствие значительного повреждения углеродных решеток лазерным излучением.

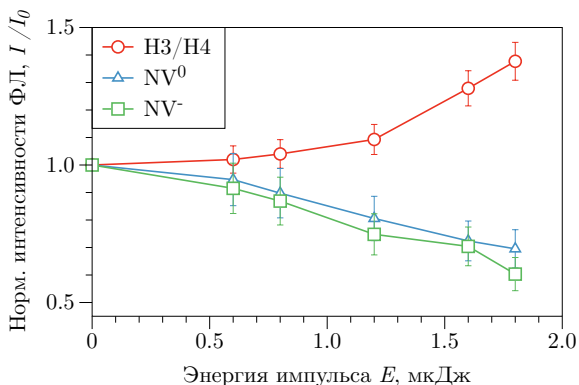


Рисунок 6 – Нормированные интенсивности ФЛ оптических центров в микрометках, полученных в результате лазерного облучения при разных энергиях в течение 240 сек с частотой повторения 100 кГц, спектры были сняты на глубине 200 мкм, где изменение наиболее значительно

В разделе 3.4 приведены основные результаты и выводы по третьей главе.

В разделе 3.5 приведено заключение по третьей главе.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена изучению структурных трансформаций оптических центров в бесцветном природном алмазе Ia-типа под действием жестко-фокусированных ($NA=0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм и энергией в диапазоне 0.1 – 1.6 мкДж. Результаты исследования показали, что при допороговых значениях энергии (меньше 0.5 мкДж, при этом интенсивность менее 18 ТВт/см^2) происходит агрегация исходных А, В1-центров в НЗ, Н4-центры, а при более высоких энергиях излучения – распад крупных агрегированных центров в NV -центры с участием вакансий. Эти процессы объясняются присоединением вакансий к А- и В1-центрам при низких концентрациях фотогенерируемых вакансионно-междоузельных пар и отрывом вакансиями атомов азота от крупных агрегированных центров с образованием NV -центров при высоких концентрациях фотогенерируемых вакансионно-междоузельных пар.

В разделе 4.1 представлены результаты спектрофотометрии в УФ и видимой областях. Спектр оптического поглощения (рисунок 7) показыва-

ет присутствия в природном алмазе более разнообразных и агрегированных азотных центров, включая A-, B1-, N3-, NV⁰-, NV⁻-, ND1-, GR1- и N3/N4-центры. Чтобы сохранить целостность кристалла не проводились резки или шлифовки, поэтому измерения спектра облученного алмаза не выполнялись.

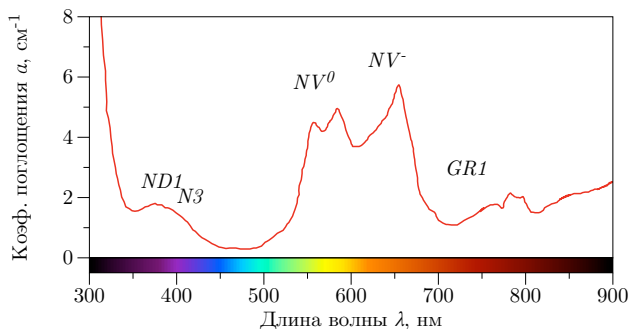


Рисунок 7 – Спектр поглощения в УФ и видимой областях природного алмаза IaAB-типа

В разделе 4.2 представлены результаты ИК-спектроскопии. Спектры ИК-поглощения (рисунок 8) показывают наличие A- и B1-центров. Средние концентрации этих центров составили 437 ± 27 и 630 ± 72 ppm, соответственно ($[A] = (16.2 \pm 1)\mu_{1282\text{cm}^{-1}}$ и $[B1] = (35 \pm 4)\mu_{1175\text{cm}^{-1}}$ [32, 34]).

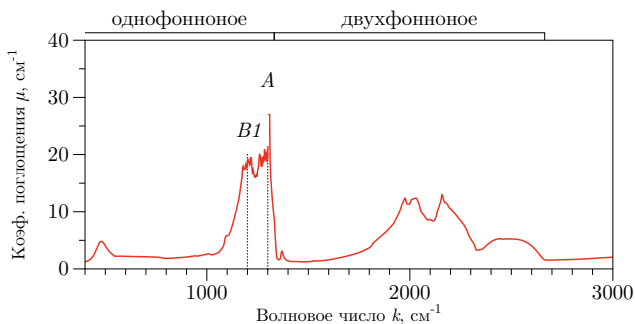


Рисунок 8 – Спектр ИК-поглощения природного алмаза IaAB-типа

В разделе 4.3 представлены результаты сканирующей фотолюминесцентной спектроскопии, проведенной при комнатной температуре и

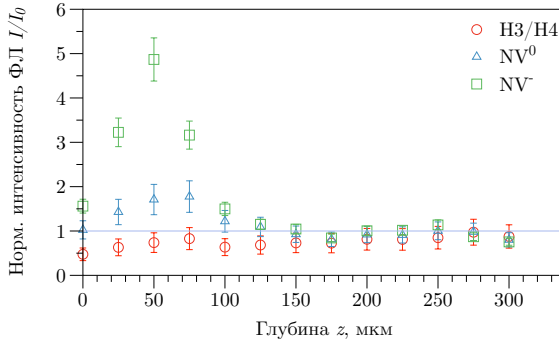


Рисунок 9 – Нормированные интенсивности ФЛ оптических центров в микрометках, полученных в результате лазерного облучения при энергии 1.6 мкДж в течение 240 сек с частотой повторения 100 кГц, в зависимости от глубины

при -120°C . Наиболее значительное изменение интенсивностей ФЛ оптических центров наблюдается на глубине 50 мкм (рисунок 9), что существенно отличается от положения геометрического фокуса на глубине 360 мкм, рассчитанного по линейной фокусировке. Это явно указывает на сильную трехфотонное межзонное поглощение или самофокусировку в алмазе. В подтверждение этого, эффект самофокусировки в аналогичном алмазе при схожих энергиях импульса тоже наблюдался в работе [35].

На рисунке 10 представлены изменения интенсивностей H3/H4- и NV-центров после лазерного облучения в зависимости от энергии импульса. В частности, интенсивности ФЛ H3/H4-центров увеличивается при энергии импульса ниже порогового значения E_{th} 0.5 мкДж. При энергии импульса выше порога интенсивности ФЛ H3/H4-центров снижается, тогда как интенсивности ФЛ от NV-центров значительно возрастает. Полученные результаты указывают на более сложные механизмы трансформации оптических центров: При энергии импульса меньше порогового значения лазерное облучение приводит к агрегации A-, V1-центров в H3/H4-центры, при более высоких энергиях излучения – к разрушению H3/H4-центров в NV-центры. Данные процессы можно объяснить следующим образом:

Фотогенерируемые IV-пары способствуют агрегации NV в H3/H4, их механизмы были обоснованы в ходе изучения лазерного воздействия на синтетический алмаз. При превышении порогового значения энергии им-

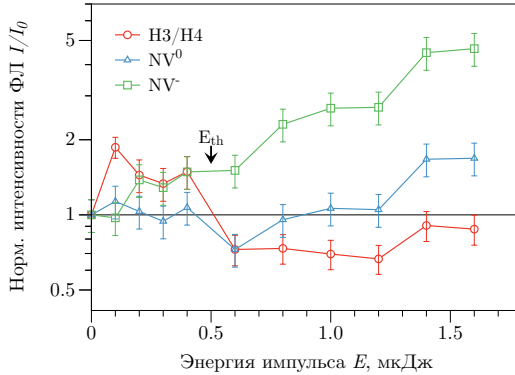


Рисунок 10 – Нормированные интенсивности ФЛ оптических центров в микрометках, полученных в результате лазерного облучения в течение 240 сек с частотой повторения 100 кГц, в зависимости от энергии импульса, спектры были сняты на глубине 50 мкм, где изменение интенсивность ФЛ наиболее значительно

пульса, количество образующихся вакансий (от IV-пар) становится крайне большим. Учитывая высокую концентрацию азота в исследуемом алмазе, эти высококонцентрированные вакансии способствуют отрыву атомов азота из агрегированных азотных центров. При этом происходит образование NV-центров и энергия вакансии снижается ($E_{VtoNV} \approx -0.9$ эВ [36]). Интенсивность при пороговой энергии импульсов E_{th} оценена на 18 ТВт/см² по геометрической фокусировке без учета нелинейных потерь (радиус пятна на уровне $1/e$ интенсивности составляет 1.7 мкм, NA=0.25).

В спектрах ФЛ, измеренных при температуре -120°C (спектры не представлены в автореферате), независимо от облучения, наблюдаются только NV^- -центры, но отсутствует NV^0 -центры. Напротив, в спектрах ФЛ при комнатной температуре всегда присутствуют NV^0 -центры, а NV^- -центры не наблюдались. Данные результаты указывают на потенциальную возможность перехода NV^0 -центров в NV^- -центры при комнатной температуре. Аналогичная предполагаемая температурная зависимость перераспределения зарядов также упоминалась в работе [37].

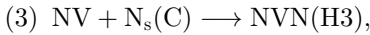
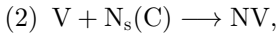
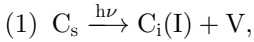
В разделе 4.4 приведены основные результаты и выводы по четвертой главе.

В разделе 4.5 приведено заключение по четвертой главе.

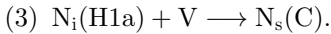
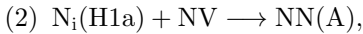
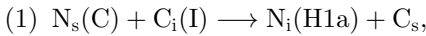
Заключение

В заключение, результаты работы можно сформулировать следующим образом:

1. В красном синтетическом алмазе Ib-типа под действием жестко фокусированных ($NA=0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм и энергией в диапазоне 0.6–1.6 мкДж (интенсивность не превышает 1.5 ТВт/см²) происходит локальное обесцвечивание образца. Оно связывается с уменьшением локальной концентрации С-центров и NV-центров на десятки и единицы ppm, соответственно, при одновременном увеличении концентрации НЗ-центров. Наблюдаемое изменение концентраций указывает на агрегацию С- и NV-центров в НЗ-центры с участием фотогенерируемых вакансионно-междоузельных пар согласно уравнениями:



где нижний индекс s и i обозначают атом замещения и внедрения, соответственно. Данные процессы агрегации могут сопровождаться промежуточными этапами, включающими генерацию междоузельных атомов азота $N_i(H1a)$:



2. В красном синтетическом алмазе Ib-типа под действием жестко фокусированных ($NA=0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм и энергией в диапазоне 0.6–1.6 мкДж происходит квадратичное по энергии импульсов уменьшение оптического поглощения С-центров, соответствующее уменьшению их концентрации. Это связывается с генерацией вакансионно-междоузельных пар в результате межзонного фотовозбуждения электрон-дырочной плазмы через двухфотонный промежуточный резонанс С-центра.

3. В бесцветном природном алмазе IaAB-типа под действием жестко фокусированных ($NA=0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм при допороговых значениях энергии (< 0.5 мкДж, интенсивность менее 18 ТВт/см² без учета нелинейных потерь) происходит агрегация исходных А, В1-центров в Н3, Н4-центры, а при более высоких энергиях излучения — распад крупных агрегированных центров в NV-центры с участием вакансий. Эти процессы объясняются присоединением вакансий к А- и В1-центрам при низких концентрациях фотогенерируемых вакансионно-междоузельных пар и отрывом вакансиями атомов азота от крупных агрегированных центров с образованием NV-центров при высоких концентрациях фотогенерируемых вакансионно-междоузельных пар согласно следующими уравнениями:

Агрегация из А-, В1- и NV-центров в Н3-, Н4-центры:

- (1) $C_s \xrightarrow{h\nu} C_i(I) + V$,
- (2) $NN(A) + V \longrightarrow NVN(H3)$,
- (3) $3NVN(B1) + V \longrightarrow 3NVVN(H4)$.

Дизагрегация из А-, В-, Н3-, Н4-центров в NV-центры:

- (1) $C_s \xrightarrow{h\nu} C_i(I) + V$,
- (2) $3NVN(B) + 3V \longrightarrow 4NV$,
- (3) $NN(A) + 2V \longrightarrow 2NV$,
- (4) $NVN(H3) + V \longrightarrow 2NV$,
- (5) $3NVVN(H4) + 2V \longrightarrow 4NV$.

При этом фотогенерируемые атомы углерода в междоузлиях $C_i(I)$ также могут отрывать атомы азота от крупных центров и приводит к образованию радиационных дефектов $N_i(H1a)$:

- (1) $3NVVN(H4) + 4C_i(I) \longrightarrow 2NV + 2N_i(H1a) + 4C_s$,
- (2) $NVN(H3) + 2C_i(I) \longrightarrow NV + N_i(H1a) + 2C_s$,
- (3) $3NVN(B1) + 4C_i(I) \longrightarrow NV + 3N_i(H1a) + 4C_s$,
- (4) $NN(A) + 2C_i(I) \longrightarrow 2N_i(H1a) + 2C_s$.

В рамках данной работы не были рассмотрены некоторые аспекты, которые могут стать предметом дальнейшего изучения. В частности, не была проведена оценка интенсивности лазера в фокусной области с учетом нелинейных эффектов, вызванной высокой мощностью светового поля в сильно поглощающем синтетическом алмазе. Изучение этого направления обладает значительной практической важностью для разработки прецизионных технологий обработки оптических центров. В некоторых результатах наблюдалось перераспределение зарядов между NV-центрами, однако с помощью стационарной фотолюминесцентной спектроскопии невозможно выявить механизм и закономерности этого процесса. Для более детального исследования данного явления требуются дополнительные методы и подходы.

Публикации автора по теме диссертации

Публикации в рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus

- [A1] Permanent optical bleaching in HPHT-diamond via aggregation of C-and NV-centers excited by visible-range femtosecond laser pulses / Kudryashov S., Vins V., Danilov P., Kuzmin E., Muratov A., Kriulina G., Chen J., Kirichenko A., Gulina Y., Ostrikov S., Paholchuk P., Kovalev M., Rodionov N., Levchenko A. // Carbon. – 2023. – Т. 201. – С. 399-407.
- [A2] “Stealth Scripts”: Ultrashort Pulse Laser Luminescent Microscale Encoding of Bulk Diamonds via Ultrafast Multi-Scale Atomistic Structural Transformations / Kudryashov S., Danilov P., Smirnov N., Krasin G., Khmel'nitskii V., Kovalchuk O., Kriulina G., Rimskaya E., Kuzmin E., Chen J., Kovalev M., Levchenko A. // Nanomaterials. – 2023. – Т. 13. – №. 1. – статья номер 192.
- [A3] Intrapulse Correlated Dynamics of Self-Phase Modulation and Spontaneous Raman Scattering in Synthetic Diamond Excited and Probed by Positively Chirped Ultrashort Laser Pulses / Kudryashov S., Danilov P., Chen J. // Photonics. – MDPI, 2023. – Т. 10. – №. 6. – статья номер 626.

- [A4] Nanoscale Vacancy-Mediated Aggregation, Dissociation, and Splitting of Nitrogen Centers in Natural Diamond Excited by Visible-Range Femtosecond Laser Pulses / Kudryashov S., Kriulina G., Danilov P., Kuzmin E., Kirichenko A., Rodionov N., Khmel'nitskii R., Chen J., Rimskaya E., Shur V. // *Nanomaterials*. – 2023. – Т. 13. – №. 2. – статья номер 258.
- [A5] Interactions of Atomistic Nitrogen Optical Centers during Bulk Femtosecond Laser Micromarking of Natural Diamond / Rimskaya E., Kriulina G., Kuzmin E., Kudryashov S., Danilov P., Kirichenko A., Rodionov N., Khmel'nitskii R., Chen J. // *Photonics*. – MDPI, 2023. – Т. 10. – №. 2. – статья номер 135.
- [A6] Transformations of the spectrum of an optical phonon excited in raman scattering in the bulk of diamond by ultrashort laser pulses with a variable duration / Kudryashov S., Danilov P., Sdvizhenskii P., Lednev V., Chen J., Ostrikov S., Kuzmin E., Kovalev M., Levchenko A. // *JETP Letters*. – 2022. – Т. 115. – №. 5. – С. 251-255.
- [A7] Up/Down-Scaling Photoluminescent Micromarks Written in Diamond by Ultrashort Laser Pulses: Optical Photoluminescent and Structural Raman Imaging / Danilov P., Kuzmin E., Rimskaya E., Chen J., Khmel'nitskii R., Kirichenko A., Rodionov N., Kudryashov S. // *Micromachines*. – 2022. – Т. 13. – №. 11. – статья номер 1883.

Публикации в сборниках трудов конференций

- [B1] Intensity distribution and carrier generation density in high-nitrogen content diamond under Gaussian focused laser propagation: A numerical simulation / Chen J. and Kudryashov S. I. // VIII International Conference on Ultrafast Optical Science, 2024. – P. 90.
- [B2] Optical Properties and Structure Changes of Doped Nitrogen Centers in Diamond Under Laser Modification / Chen J., Kudryashov S. I., Kuzmin E. V. and Danilov P. A. // VII

International Conference on Ultrafast Optical Science, 2023. – P. 76.

[B3] Structural transformation of nitrogen-containing color centers in diamond under ultrafast laser irradiation / Chen J., Kudryashov S. I., Kuzmin E. V., Kriulina G. Yu., Danilov P. A. and Kirichenko A. N. // VI International Conference on Ultrafast Optical Science, 2022. – P. 74.

[B4] Transformations of the Spectrum of an Optical Phonon Excited in Raman Scattering in the Bulk of Diamond by Ultrashort Laser Pulses with a Variable Duration / Ostrikov S. A., Kudryashov S. I., Danilov P. A., Sdvizhen- skii P. A., Lednev V. N., Chen J., Kuzmin E. V., Kovalev M. S. and Levchenko A. // VII International Conference on Ultrafast Optical Science, 2023. – P. 132.

Список литературы

1. Wentorf Jr R., Bovenkerk H. P. Preparation of semiconducting diamonds // The Journal of Chemical Physics. — 1962. — Vol. 36, no. 8. — P. 1987–1990.
2. Физические свойства алмаза / Н. В. Новиков [и др.]. — Наукো-виробниче підприємство Видавництво Наукова думка НАН України, 1987.
3. Вавилов В., Конорова Е. Полупроводниковые алмазы // Успехи физических наук. — 1976. — Т. 118, № 4. — С. 611–639.
4. Aharonovich I., Greentree A. D., Prawer S. Diamond photonics // Nature Photonics. — 2011. — Vol. 5, no. 7. — P. 397–405.
5. Topical review: spins and mechanics in diamond / D. Lee [et al.] // Journal of Optics. — 2017. — Vol. 19, no. 3. — P. 033001.
6. Hernández-Gómez S., Fabbri N. Quantum Control for Nanoscale Spectroscopy With Diamond Nitrogen-Vacancy Centers: A Short Review // Frontiers in Physics. — 2021. — Vol. 8, February. — P. 1–8.

7. Nitrogen in diamond / M. N. Ashfold [et al.] // Chemical reviews. — 2020. — Vol. 120, no. 12. — P. 5745–5794.
8. Zaitsev A. M. Optical properties of diamond: a data handbook. — Springer Science & Business Media, 2013.
9. Van Oort E., Glasbeek M. Electric-field-induced modulation of spin echoes of NV centers in diamond // Chemical Physics Letters. — 1990. — Vol. 168, no. 6. — P. 529–532.
10. Spin dynamics and electronic states of N-V centers in diamond by EPR and four-wave-mixing spectroscopy / D. Redman [et al.] // Physical review letters. — 1991. — Vol. 67, no. 24. — P. 3420.
11. Lenef A., Rand S. C. Electronic structure of the N-V center in diamond: Theory // Physical Review B. — 1996. — Vol. 53, no. 20. — P. 13441.
12. Solid-state electron spin lifetime limited by phononic vacuum modes / T. Astner [et al.] // Nature Materials. — 2018. — Vol. 17, no. 4. — P. 313–317.
13. Diamond-based single-photon emitters / I. Aharonovich [et al.] // Reports on progress in Physics. — 2011. — Vol. 74, no. 7. — P. 076501.
14. Quantum nanophotonics with group IV defects in diamond / C. Bradac [et al.] // Nature Communications. — 2019. — Vol. 10, no. 1. — P. 1–13.
15. Liu G.-Q., Pan X.-Y. Quantum information processing with nitrogen-vacancy centers in diamond // Chinese Physics B. — 2018. — Vol. 27, no. 2. — P. 020304.
16. Optimal quantum optical control of spin in diamond / J. Tian [et al.] // Physical Review A. — 2019. — Vol. 100, no. 1. — P. 1–13.
17. Dobrinets I. A., Vins V. G., Zaitsev A. M. HPHT-treated diamonds. — Springer, 2016.
18. Engineering of nitrogen-vacancy color centers in high purity diamond by ion implantation and annealing / J. Orwa [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2011. — Vol. 109, no. 8. — P. 083530–083530.
19. Creation of ensembles of nitrogen-vacancy centers in diamond by neutron and electron irradiation / T. Nöbauer [et al.] // arXiv e-prints. — 2013. — arXiv:1309.0453.

20. Femtosecond laser induced microstructures in diamond and applications (Invited) / W. H. [et al.] // *Infrared and Laser Engineering*. — 2020. — Vol. 49, no. 12. — P. 20201057-1-20201057–11.
21. “Stealth scripts”: ultrashort pulse laser luminescent microscale encoding of bulk diamonds via ultrafast multi-scale atomistic structural transformations / S. Kudryashov [et al.] // *Nanomaterials*. — 2023. — Vol. 13, no. 1. — P. 192.
22. Optically transparent mark for marking gemstones / A. A. Ionin [et al.]. — 10/2021. — US Patent App. 17/267,609.
23. Laser writing of coherent colour centres in diamond / Y.-C. Chen [et al.] // *Nature Photonics*. — 2017. — Vol. 11, no. 2. — P. 77–80.
24. Microscopic processes during ultrafast laser generation of Frenkel defects in diamond / B. Griffiths [et al.] // *Physical Review B*. — 2021. — Vol. 104, no. 17. — P. 174303.
25. Corrielli G., Crespi A., Osellame R. Femtosecond laser micromachining for integrated quantum photonics // *Nanophotonics*. — 2021. — Vol. 10, no. 15. — P. 3789–3812.
26. Diamond as a Platform for Integrated Quantum Photonics / F. Lenzini [et al.] // *Advanced Quantum Technologies*. — 2018. — Vol. 1, no. 3. — P. 1–17.
27. Laser writing of individual nitrogen-vacancy defects in diamond with near-unity yield / Y.-C. Chen [et al.] // *Optica*. — 2019. — Vol. 6, no. 5. — P. 662–667.
28. Direct writing of high-density nitrogen-vacancy centers inside diamond by femtosecond laser irradiation / T. Kurita [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2021. — Vol. 118, no. 21. — P. 214001.
29. Low-Charge-Noise Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Created Using Laser Writing with a Solid-Immersion Lens / V. Yurgens [et al.] // *ACS Photonics*. — 2021. — Vol. 8, no. 6. — P. 1726–1734.
30. Apostolova T., Kurylo V., Gnilitzki I. Ultrafast laser processing of diamond materials: a review // *Frontiers in Physics*. — 2021. — Vol. 9. — P. 650280.

31. There is plenty of room at the top: generation of hot charge carriers and their applications in perovskite and other semiconductor-based optoelectronic devices / I. Ahmed [et al.] // *Light: Science & Applications*. — 2021. — Vol. 10, no. 1. — P. 174.
32. Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres in diamond / I. Kiflawi [et al.] // *Philosophical Magazine B*. — 1994. — Vol. 69, no. 6. — P. 1141–1147.
33. Nonlinear absorption and limitation of light intensity in semiconductors / V. Arsen'ev [et al.] // *Sov. Phys. JETP*. — 1969. — Vol. 29, no. 3. — P. 413.
34. Boyd S., Kiflawi I., Woods G. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond // *Philosophical Magazine B*. — 1995. — Vol. 72, no. 3. — P. 351–361.
35. Pulse-width-dependent critical power for self-focusing of ultrashort laser pulses in bulk dielectrics / S. I. Kudryashov [et al.] // *Optics Letters*. — 2022. — Vol. 47, no. 14. — P. 3487.
36. Formation of NV centers in diamond: A theoretical study based on calculated transitions and migration of nitrogen and vacancy related defects / P. Deák [et al.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2014. — Vol. 89, no. 7. — P. 1–12.
37. Optically controlled switching of the charge state of a single nitrogen-vacancy center in diamond at cryogenic temperatures / P. Siyushev [et al.] // *Physical review letters*. — 2013. — Vol. 110, no. 16. — P. 167402.