

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Кудряшов Сергей Иванович

Москва – 2024

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	14
1.1 Классификация алмазов	14
1.2 Азотные центры в алмазе	15
1.2.1 Атомные структуры	16
1.2.2 Оптические характеристики	23
1.3 Методы модификации оптических центров в алмазе	27
1.3.1 Термическая обработка	27
1.3.2 Ионная имплантация	28
1.3.3 Пучковое облучение	29
1.3.4 Лазерное облучение	30
1.4 Спектроскопия алмаза	31
1.4.1 Инфракрасное поглощение	31
1.4.2 Поглощение в УФ и видимой областях	33
1.4.3 Комбинационное рассеяние света	34
1.4.4 Фотолюминесценция	36
1.5 Процессы возбуждения и релаксации в алмазе	41
1.5.1 Распространение ультракоротких импульсов в алмазе	41
1.5.2 Фотовозбуждение оптических центров	46
1.5.3 Лазерная генерация дефектов	49
1.6 Заключение к первой главе	51
Глава 2. Материалы и методы исследования	52
2.1 Синтетический алмаз Ib-типа	52
2.2 Природный алмаз Ia-типа	54

2.3	Методы оптического анализа	56
2.3.1	Инфракрасная спектроскопия	56
2.3.2	Спектроскопия оптического поглощения	57
2.3.3	Фотолюминесцентная спектроскопия	59
2.4	Лазерное облучение алмаза	62
2.4.1	Лазерная система	62
2.4.2	Режимы облучения	63
2.5	Заключение ко второй главе	66
Глава 3. Лазерная модификация в синтетическом алмазе.		67
3.1	Просветление в УФ и видимой областях	67
3.2	Уменьшение ИК поглощения	74
3.3	Изменение спектров фотолюминесценции	76
3.3.1	Возбуждение на длине волны 532 нм	76
3.3.2	Возбуждение на длине волны 405 нм	78
3.4	Обсуждение результатов	83
3.5	Заключение к третьей главе	88
Глава 4. Лазерная модификация в природном алмазе.		89
4.1	Поглощение в УФ и видимой областях	90
4.2	Поглощение в ИК области	91
4.3	Изменение спектров фотолюминесценции	92
4.3.1	Возбуждение на длине волны 532 нм при комнатной температуре	92
4.3.2	Возбуждение на длине волны 405 нм при комнатной температуре	95
4.3.3	Возбуждение на длинах волн 532 и 405 нм при температуре –120°С	102
4.4	Обсуждение результатов	105

4.5 Заключение к четвертой главе	110
Заключение.	111
Благодарности.	114
Список сокращений и условных обозначений.	115
Список литературы.	117

Введение

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 исследования 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 длитель-

ность 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 междоузлия-вакансия), которые являются мобильными и могут служить затравочными структурами, 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 высокоазотсодержащих 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.

Объект и предмет исследования

В работе исследуются типы, распределения и концентрация C, NV, N3, N4 и других азотных оптических центров в высокоазотсодержащих синтетическом алмазе Ib-типа и природном алмазе Ia-типа в зависимости от

параметров лазерного облучения.

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 (С-, 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 (С-, 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 пред-

ставляющая 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, спектрофотометрия в УФ и видимой областях, сканирующая конфокальная фотолюминесцентная 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/см^2) происходит локальная агрегация C-центров в N3-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/см^2) происходит в результате межзонного фотовозбуждения электрон-дырочной плазмы через двухфотонный промежуточный резонанс C-центра.
3. Для бесцветного природного алмаза Ia-типа, подвергающегося воздей-

ствию 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.

Публикация и апробация работы

Основные результаты работы опубликованы в 7 статьях в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus [A1-A7]. Помимо этого, основные результаты диссертации докладывались на семинарах ОКРФ ФИАН, а также на международной конференции «Ultrafastlight-2024», «Ultrafastlight-2023» и «Ultrafastlight-2022», Москва, Россия [B1-B4].

- [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.

- [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., Sdvizhenskii 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.

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.

Глава 1. Литературный обзор

Структурная трансформация оптических центров происходит за счет выделения энергии лазерных импульсов посредством электронных процессов. В рамках этих процессов рассматривается ряд событий, связанных с фотовозбуждением, рассеянием электрона на кристаллической решетке, генерацией дефекта «вакансия-междоузлие» и их взаимодействием с оптическими центрами. Данная глава предназначена для краткого теоретического обоснования этих процессов.

1.1 Классификация алмазов

Физические свойства алмазов были подробно изучены и систематически описаны в ряде научных публикаций [2, 4, 8]. На рисунке 1.1 приведена общепризнанная классификация алмазов. Обычно алмазы разделяют на типы I и II в зависимости от наличия или отсутствия азотных примесей, которые можно обнаружить с помощью инфракрасной спектроскопии. Азотные примеси выявляются в ИК-спектроскопии при их концентрации, превышающей 1 ppm. Алмазы, в которых концентрация азота составляет менее 10 ppm, обычно классифицируются как алмазы типа I с низким содержанием азота [17].

Атомы азотной примеси могут присутствовать как в агрегированном, так и изолированном состоянии. В зависимости от доли агрегированных или изолированных азотных примесей, алмазы типа I подразделяются на подтипы Ia (с агрегированными примесями) и Ib (с изолированными примесями). Важно подчеркнуть, что концентрация азота в природных алмазах

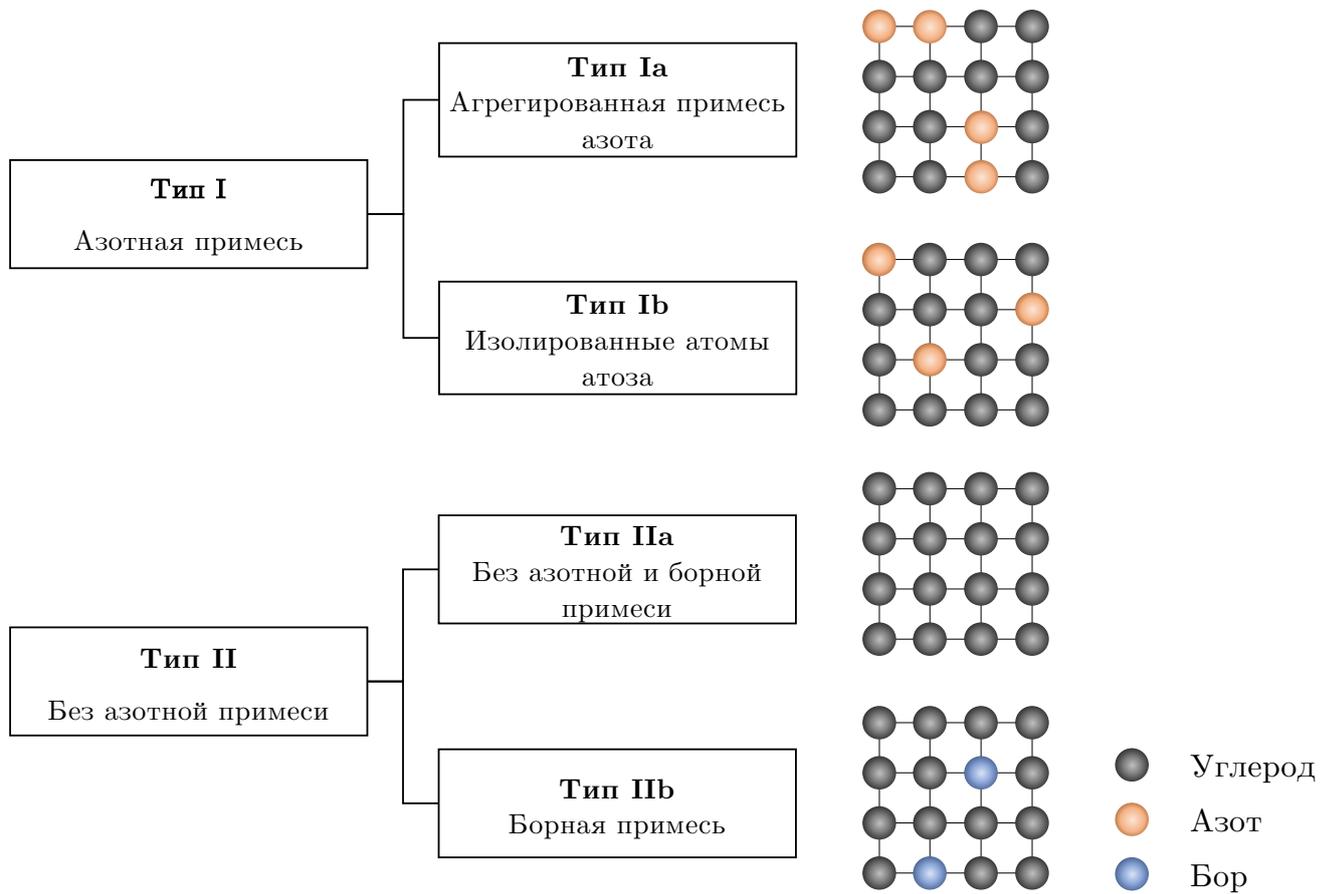


Рисунок 1.1 – Классификация алмазов, основанная на наличии дефектных примесей в их кристаллической решетке, в правой части рисунка приведены условные атомные структурные модели для каждого типа алмаза

может достигать 3000 ppm, при этом 98% природных алмазов относится к Ia-типу с агрегированными азотными центрами, что обусловлено процессом естественной диффузии [30].

1.2 Азотные центры в алмазе

Азотные оптические центры в алмазе представляют собой примесные дефекты, которые нарушают дальний порядок кристаллической решетки и влияют на оптические и электронные свойства алмаза за счет формирования системы локализованных энергетических уровней электрона. Эти

дефекты могут проявлять активность либо в фотолюминесценции, либо в ИК-поглощении. Такая оптическая активность используется в качестве классификационного критерия для алмазов, а также применяется для автоматического отбора руды в процессе добычи [31]. В данном разделе подробно рассматривается атомная структура этих центров и их оптические свойства.

1.2.1 Атомные структуры

На рисунке 1.2 представлено схематическое изображение атомной структуры наиболее распространенных азотных оптических центров в алмазе.

1. С-центр

Спектр ИК-поглощения С-центра обычно лежит в диапазоне от 1000 до 1335 см^{-1} , причем наиболее выраженный пик, обусловленный замещением единичного атома азота, наблюдается на 1135 см^{-1} [17]. В спектре поглощения в УФ и видимой областях С-центр проявляется в виде континуума от 270 до 400 нм. Концентрация С-центров в ppm может быть оценена на основании коэффициента поглощения μ_C в спектре ИК-поглощения или α в спектре поглощения в УФ диапазоне [8, 17, 32, 33]:

$$[C] = (25 \pm 2)\mu_{1135\text{см}^{-1}};$$

$$[C] = (2 \pm 0.004)\alpha_{400\text{нм}};$$

$$[C] = (21 \sim 45)\alpha_{270\text{нм}}.$$

С-центр активно поглощает свет в зеленом и синем диапазонах, что

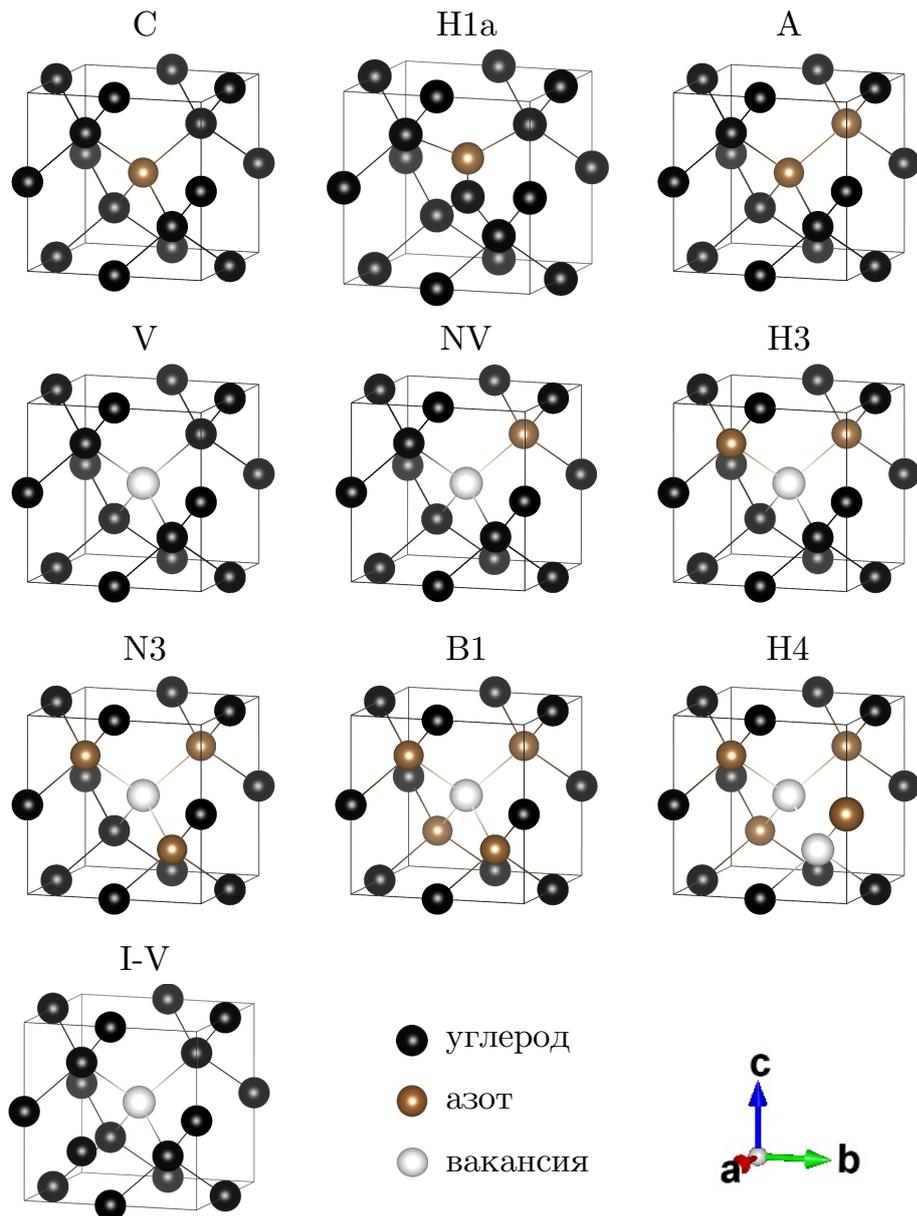


Рисунок 1.2 – Атомные структурные модели некоторых азотных оптических центров в алмазе, связи между атомами являются иллюстративным показанием

придает алмазам оранжево-желтый оттенок. Этот тип центра стабилен при температуре до 1700°C . При НРНТ обработке выше этой температуры концентрация С-центра снижается, происходит его агрегация в А-центры [34].

2. А-центр

А-центр представляет собой агрегат из двух соседних азотных ато-

мов, замещающих атомы углерода [35]. Поглощение А-центра находится в диапазоне от 1050 до 1330 см^{-1} , при этом пик поглощения А-центра соответствует 1282 см^{-1} [8].

Данный центр характеризуется высокой стабильностью при высоких температурах. Его трансформация начинается при температуре свыше 2300°C, и только небольшая часть разлагается на С-центры. Концентрация А-центра в ppm можно оценить на основании коэффициента поглощения μ_A при 1282 см^{-1} [32]:

$$[A] = (16.2 \pm 1)\mu_{1282\text{см}^{-1}}$$

А-центр и С-центр в алмазе являются донорами и способны передавать свободные электроны через процесс ионизации. Однако энергии ионизации для А- и С-центров достаточно высоки (4 и 1 эВ соответственно), что затрудняет освобождение свободных электронов при комнатной температуре [36].

3. В1-центр

В1-центр (или В-центр) представляет собой кластер из четырех атомов азота, окружающих вакансию. Наиболее интенсивная линия однофононного поглощения В1-центра наблюдается при 1175 см^{-1} в спектральном диапазоне от 850 до 1330 см^{-1} .

В природных алмазах IaA-типа В1-центры являются естественной особенностью [17]. При НРНТ обработке выше 2400°C наблюдалась агрегация С-центров в В1-центры с промежуточным этапом образования А-центра [37]. Разложение В1-центров происходит при температуре выше 2240°C [38]. Концентрация В1-центра в ppm можно оценить как [17, 39]:

$$[B1] = (35 \pm 4)\mu_{1175\text{см}^{-1}}.$$

4. N1a-центр

N1a-центр представляет собой дефект, обусловленный наличием единичного атома азота в междоузельном положении кристаллической решетки алмаза. Этот дефект проявляется в виде пика в спектре ИК-поглощения при 1450 см^{-1} [40, 41]. N1a-центр наблюдается в алмазах после электронного облучения и последующего отжига при температурах выше 500°C [8, 17].

Важно отметить, что N1a-центры всегда наблюдаются в алмазах красного цвета, обработанных методом НРТ [17]. Интенсивность поглощения N1a-центра можно использовать для оценки концентрации междоузельных атомов азота в ppm [42]:

$$[\text{N1a}] = (3 \pm 0.6)\mu_{1450\text{см}^{-1}}.$$

5. NV-центр

Атом азота, замещающий атом углерода в узле решетки (С-центр), захватив вакансию, формирует азот-вакансионный комплекс в виде NV-центра. Эти центры проявляют оптическую активность в двух зарядовых состояниях: нейтральном (NV⁰-центр) и отрицательном (NV⁻-центр), которые на спектре фотолюминесценции проявляют пики на длине волны 575 и 637 нм, соответственно [8, 17]. Зарядовое состояние NV-центров может корректироваться наличием других дефектов, которые служат в качестве доноров и/или акцепторов [43, 44].

В алмазах Ib-типа с высоким содержанием азота ($\sim 10^2$ ppm С-центра), NV в основном находятся в состоянии NV⁻. Концентрацию NV⁻ в см^{-3} можно оценить с использованием интегральной интенсив-

ности БФЛ в спектре поглощения при низкой температуре [8, 45]:

$$[NV^-] = (8.8 \pm 0.17) \times 10^{15} \int \alpha_{ZPL}(\lambda) d\lambda.$$

6. GR1-центр и ND1-центр

GR1-центр представляет собой изолированную нейтральную вакансию [8, 17]. При нахождении в двух различных зарядовых состояниях, эти изолированные вакансии образуют два характерных оптических центра: нейтральные вакансии GR1 и отрицательно заряженные вакансии ND1 с пиком при длине волны 741 и 394 нм, соответственно [17]. GR1-центры могут естественным образом присутствовать в различных типах алмазов и проявлять активность как в поглощении, так и в люминесценции.

Вакансии в решетке алмаза являются термическими нестабильными дефектами. В любом алмазе центры GR1 или ND1 полностью исчезают при температурах от 900 до 1000°C [8]. Концентрацию изолированных вакансий в ppm можно оценить, используя следующие отношения [45–47]:

$$[ND1] = (2.1 \pm 0.5) \times 10^{15} \alpha_{575\text{нм}},$$

$$[GR1] = (8.3 \pm 2) \times 10^{15} \alpha_{693\text{нм}}.$$

7. N3-центр

N3-центр является одним из хорошо изученных оптических центров в алмазе, пик БФЛ в спектре фотолюминесценции данного центра находится при 415 нм [8]. Атомная структура N3 включает три соседних замещающих атома азота, связанных с общей вакансией [48]. N3-центр очень распространен в большинстве природных алмазов Ia-типа, содержащих V1-центры. Около 95% природных алмазов, в которых наблю-

дается фотолюминесценция N3-центра, относятся к типу Ia [49].

При отжиге интенсивность N3 сначала увеличивается с ростом температуры, затем центр может отжигаться. Это поведение особенно проявляется в природных коричневых алмазах, подвергающихся НРНТ обработке. N3-центры могут полностью исчезнуть после нагрева до температуры 2500°C [50].

8. N3-центр

В спектре фотолюминесценции пик данного центра наблюдается при длине волны 503 нм. Атомная модель N3-центра представляет собой комплекс N-V-N, который состоит из пары замещающих атомов азота, разделенных вакансией [8, 17]. N3-центр является наиболее распространенным азотным оптическим центром в природных алмазах. Фотолюминесценция N3-центра особенно сильна в природных алмазах со значительным содержанием азота [8].

N3-центры можно создать в синтетических алмазах типа Ib путем отжига при температуре выше 1800°C [51]. Их концентрацию в см⁻³ можно оценить по интегральной интенсивности БФЛ [52]:

$$[N3] = (0.67 \sim 0.83) \times 10^{15} \int \alpha_{ZPL}(\lambda) d\lambda.$$

9. N4-центр

Пик БФЛ N4-центра наблюдается при длине волны 496 нм на спектре фотолюминесценции, структурная модель данного центра представляет собой агрегат азота типа B1 (3N-V-N), связанный с вакансией V. При релаксации структуры образуется комплекс 3N-V-V-N [41, 53, 54]. Образование N4-центра происходит при облучении кристалла, содержащего B1-центры, с последующим отжигом при температуре 800–1100°C. В синтетических алмазах Ib-типа N4-центры могут образовыв-

ваться после нагрева при температурах выше 1900°C [51, 55, 56].

H4-центр менее термостойкий, чем H3-центр. В природных облученных алмазах H4-центры практически полностью отжигаются при 1400°C [53]. Эффективность образования центров H4 и H3 в облученных алмазах одинакова, т.к. они образуются в результате захвата вакансий азотными агрегатами A- и B1-, соответственно [57]. Концентрацию H4 в ppm можно оценить по интегральному поглощению БФЛ [17, 47]:

$$[H4] = (0.25 \pm 0.09) \int \alpha_{ZPL}(\lambda) d\lambda.$$

Стоит отметить, что люминесцентные свойства всех оптических центров в природном алмазе подвержены влиянию механизмов концентрационного тушения и реабсорбции. В связи с этим яркостные и кинетические характеристики люминесценции однотипных центров могут различаться в зависимости от конкретного образца [58].

В настоящее время для большинства оптических центров все еще отсутствуют структурные модели. Исключением являются лишь хорошо изученные низкоагрегированные центры, такие как C, A, B1, NV, GR1 и N3. Структуры других высокоагрегированных центров остаются предметом дискуссий и описываются различными теоретическими моделями [17].

Термическая стабильность одного и того же типа оптических центров может существенно варьироваться в различных алмазах. Процесс трансформации этих центров зависит не только от типа алмаза (природного или синтетического), но и от условий их формирования, таких как доза облучения, тип используемых частиц для имплантации [8]. Процесс трансформации оптических центров при термообработке также зависит от таких факторов, как температура, время и давление [17]. На сегодняшний день законо-

мерности и механизмы трансформаций оптических центров остаются неизученными, что приводит к нерегулярности в данных о их термической стабильности. Это подчеркивает необходимость дальнейших исследований в данной области.

1.2.2 Оптические характеристики

На рисунке 1.3 представлены зонная структура идеального алмаза и соответствующие высокосимметричные точки в зоне Бриллюэна [59, 60]. Ширина прямого центрозонного перехода в точке Γ составляет 7.3 эВ, а энергия, необходимая для непрямозонного перехода – 5.47 эВ. Эти значения делают алмаз прозрачным в видимом диапазоне.

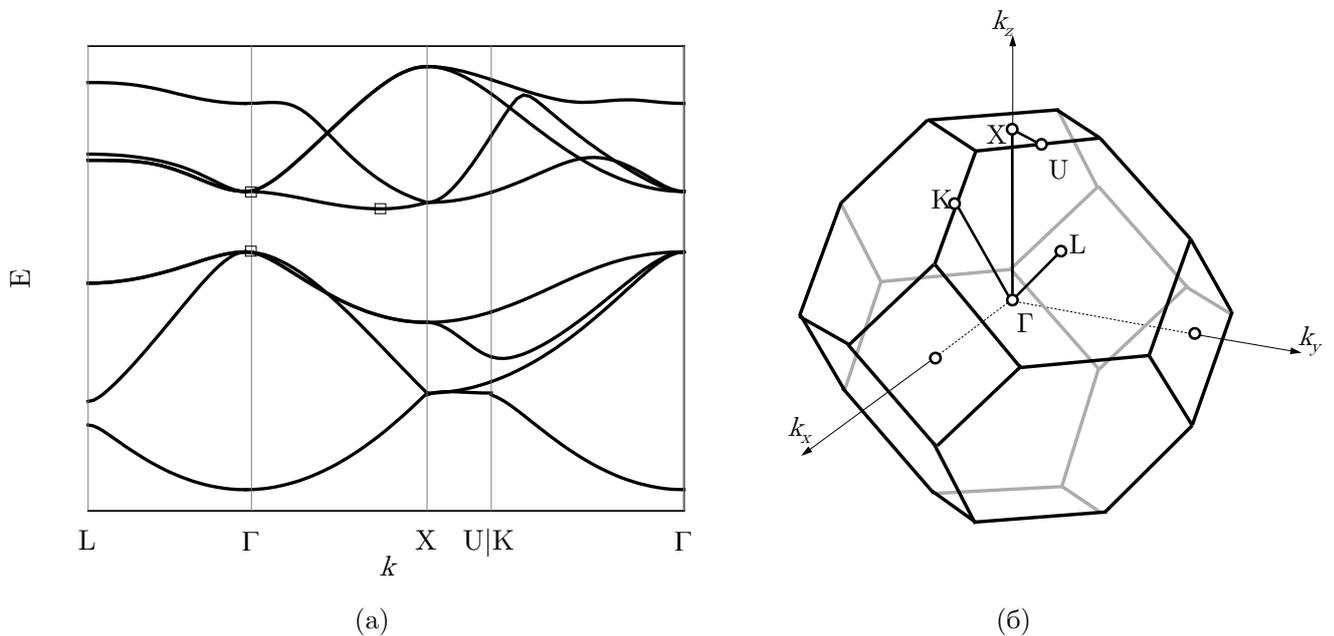


Рисунок 1.3 – (а) Зонная структура чистого алмаза и (б) соответствующие высокосимметричные точки в зоне Бриллюэна

Наличие оптических центров в алмазе нарушает дальний порядок кристаллической решетки и способствует созданию системы локализованных энергетических уровней в запрещенной зоне алмаза. Например, возбужден-

ное состояние NV^- -центра 3E расположено на 5 эВ выше валентной зоны, а основное состояние 3A_2 – на 3 эВ. Вследствие этого красный свет с энергией 1.94 эВ интенсивно поглощается из-за внутрицентрового перехода. В результате электрон-фононного взаимодействия NV^- -центры также вызывают появление в спектре 4–5 сильных пиков на расстоянии между ними 66 мэВ (соответствует энергии квазилокализованных фононов) [61]. Это приводит к образованию в спектре поглощения полос фононного повторения, простирающихся в синюю сторону до 2.2 эВ в желто-зеленом диапазоне.

Для объяснения оптического поглощения и люминесценции часто используется понятие принципа Франка-Кондона (англ. Franck-Condon principle) в рамках адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера (англ. Born-Oppenheimer approximation). Согласно теории Хуанга-Риса (англ. Huang-Rhys Theory) [62], поверхности потенциальной энергии основного и возбужденного состояний можно считаться идентичным за исключением их координат. На рисунке 1.4 представлены энергии основного и возбужденного состояний NV^- -центра и их колебательные уровни. Если электрон переходит между основным и возбужденным состоянием с излучением или поглощением фотона без участия колебательных уровней (без электрон-фононного взаимодействия), то испускается/поглощается фотон с энергией 1.94 eV, такая энергия в спектре поглощения или излучения известно как БФЛ (бесфононная линия). Если при переходе участвуют колебательные уровни, на спектрах поглощения или излучения формируется полоса фононного повторения.

На рисунке 1.5 показаны энергетические уровни других азотсодержащих центров в запрещенной зоне алмаза, которые демонстрируют различное расположение электронных состояний каждого центра [64].

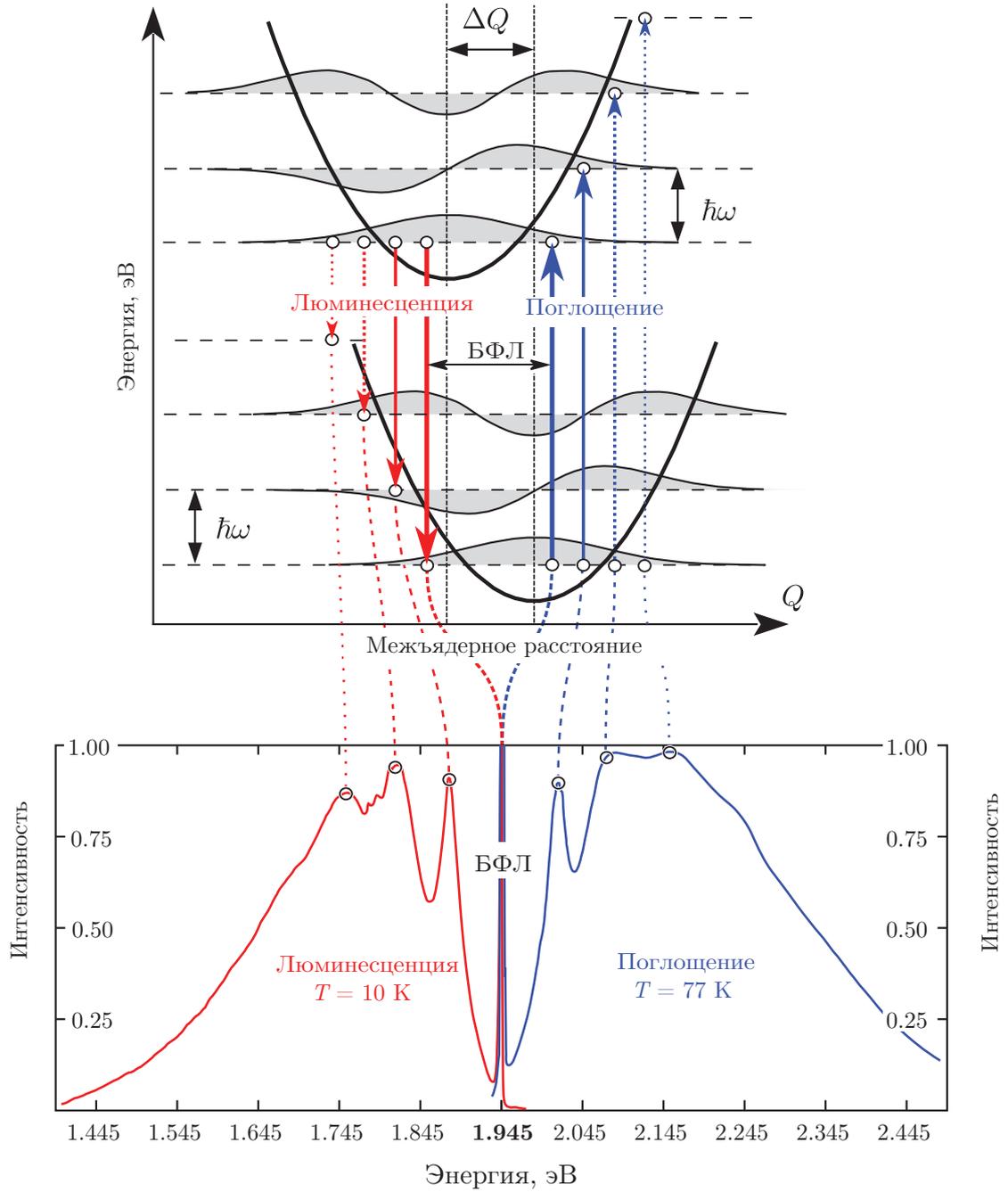


Рисунок 1.4 – Схема Яблонского (адиабатические потенциальные поверхности) основного 3E и возбужденного 3A_2 состояний NV^- -центра [63]

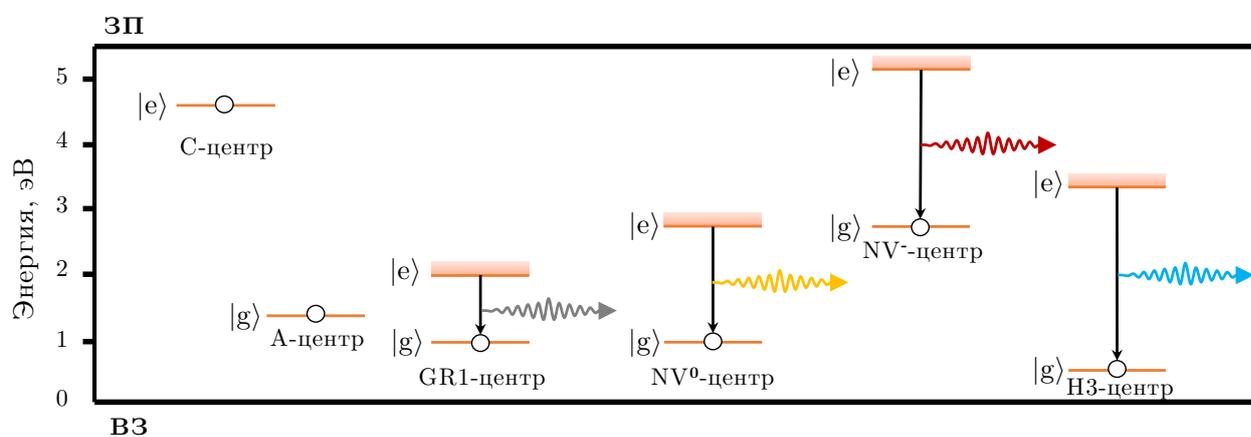


Рисунок 1.5 – Энергетические уровни некоторых оптических центров в алмазе [64]

1.3 Методы модификации оптических центров в алмазе

В данном разделе рассматриваются основные методы модификации оптических центров в уже выращенных алмазных кристаллах. К ним относятся термическая обработка, ионная имплантация, пучковое облучение и лазерное облучение. Каждый из этих методов имеет свои особенности и может быть использован для достижения определенных целей при модификации оптических свойств в алмазе.

1.3.1 Термическая обработка

Термическая обработка представляет собой отжиг алмаза при повышенных температурах и давлениях. В процессе термической обработки ключевыми параметрами являются температура, атмосфера, давление и длительность отжига.

Температура играет наиболее важную роль в термической обработке. Она ускоряет диффузию атомов и запускает процессы трансформации дефектов с высокой энергией активации. При увеличении температуры на 100°C скорость диффузии азота увеличивается на порядок быстрее [65, 66]. Эффективность диффузии атомов в алмазе достигает максимума, когда алмаз теряет жесткость. Диапазон давления и температуры, при которых достигается максимальная эффективность диффузии, составляет от 5 до 7 ГПа и от 900 до 1200°C , соответственно [67]. При температурах ниже 1900°C в процессе отжига сами азотные центры почти не трансформируются, но происходит диффузия вакансий GR1 и их объединение с другими центрами [57, 68]. При температурах выше 1900°C большинство азотных де-

фектов заметно агрегируют или диссоциируют, а при температурах выше 2300°C такие процессы еще более заметны [69].

В ряде исследований было обнаружено, что высокое давление подавляет диссоциацию крупных азотных дефектов на изолированные атомы. Например, при термообработке под давлением 5–6 ГПа и температуре 2300°C в течение 15 минут А-центр разлагается на С-центр с эффективностью 50% [70]. Однако при повышении давления до 8.5 ГПа степень дизагрегации А-центра снижается до 10% [71]. Это явление объясняется следующим образом: агрегация азота – процесс, способствующий снижению энергии системы. Внешнее давление способствует достижению стабильного состояния кристаллической решетки алмаза, стимулируя агрегацию азота [17].

1.3.2 Ионная имплантация

Ионная имплантация представляет собой уникальный метод обработки, позволяющий внедрять определенные типы элементов в уже выращенный кристалл алмаза. Этот метод применяется в трех основных формах: внедрение легких ионов, таких как гелий, углерод и кислород; внедрение азота или ионов схожего с углеродом размера для добавления азота или создания вакансий с целью создания NV-центров; и случайное внедрение тяжелых ионов, произведенное фокусированным ионным пучком [72].

Метод ионной имплантации является относительно сложным методом и требует тщательного контроля и оптимизации параметров обработки. Эффективность и контролируемость метода зависят от начальной концентрации примесей в алмазе, параметров потока ионов, последующей термической обработки и других условий. В общем случае, кинетическая энергия ионов должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить их внедрение в

кристалл, но не повредить углеродную решетку. Ионное внедрение также может использоваться для локального изменения показателя преломления алмаза. В работе [73] были созданы микроструктуры волновода в объемном алмазе с помощью прямой ионной имплантации с использованием сканирующего микропучка ионов галлия. Однако, на сегодняшний день метод ионной имплантации почти всегда приводит к созданию дополнительных нежелательных дефектов, и процент успешного создания конкретных оптических центров не всегда удовлетворяет соответствующим технологическим требованиям [74].

1.3.3 Пучковое облучение

Одним из наиболее распространенных методов индуцированного создания NV-центров является пучковое облучение. Этот метод схож с ионной имплантацией, но вместо ионов в алмаз проникают ускоряемые нейтроны или электроны, которые способствуют созданию вакансии в кристаллической структуре. После облучения алмаз обычно подвергается отжигу при температурах около 850°C для активации диффузии образованных вакансий. Эти вакансии улавливаются атомами азота, уже присутствующими в решетке алмаза, что приводит к образованию стабильных NV-центров [75]. Происходящий при этом процесс можно объяснить следующим образом: диффузия вакансий в алмазах начинается при температуре около 650°C , тогда как диффузия азотных атомов начинается при температуре около 1500°C . По этой причине вакансии двигаются к азотным атомам и формируют NV-центры, так как они энергетически выгодны по сравнению с отдельно и случайно распределенными в решетке азотными атомами и вакансиями [76].

Метод часто применяется для обработки алмазов I-типа, богатых азотом (более 20 ppm). Количество NV-центров, созданных облучением, зависит от энергии электронов: чем больше кинетическая энергия электронов, тем глубже они проникают и тем выше вероятность создания вакансий [17].

1.3.4 Лазерное облучение

В последние годы метод лазерного облучения с целью модификации оптических центров в алмазе зарекомендовал себя в качестве мощного инструмента для создания фотонных интегрированных схем в оптических материалах [77, 78]. В отличие от традиционных методов, лазерное облучение позволяет осуществлять микроскопические модификации оптических центров с высокой точностью и контролировать их распределение на микроскопическом уровне. Например, в работах [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 на расстоянии меньше 200 нм от заданного положения в поперечной плоскости.

Метод лазерной модификации оптических центров основан на генерации дефектов IV-пар (дефектов Френкеля «междуузлие-вакансия») в кристаллической структуре [23, 24]. Лазер, сфокусированный внутри алмаза, вызывает нелинейные процессы ионизации и возбужденные электроны вызывают смещение узловых атомов углерода в решетке, что приводит к образованию вакансий и междуузлий. Эти дефекты являются мобильными и под воздействием лазерного отжига они могут присоединяться с другими дефектами, изменяя их структуру. Более детальное описание механизма фотогенерации дефектов IV-пар будет представлено в разделе 1.5.3.

1.4 Спектроскопия алмаза

Не все примесные центры в алмазе являются люминесцирующими, для их изучения необходимо использовать различные методы спектроскопии. В данном разделе представлены различные методики спектроскопического анализа, такие как ИК-спектроскопия, спектрофотометрия в УФ и видимой областях, комбинационное рассеяние света и спектроскопия фотолюминесценции. Комбинация этих методов позволяют в значительной степени идентифицировать различные оптические центры и исследовать их оптические свойства.

1.4.1 Инфракрасное поглощение

Спектроскопия поглощения является стандартным методом для идентификации типа алмаза и оптических центров в алмазе. Из-за структурного разнообразия азотных центров в алмазе в областях видимого и инфракрасного диапазона можно обнаружить сотни их характерных полос поглощения [17]. В промышленности и лабораторных исследованиях алмазов одним из наиболее распространенных методов для характеристики типов оптических центров в алмазах является метод ИК-спектроскопии. Данный метод основан на способности поглощения инфракрасного света дипольными молекулярными колебаниями. Различные структуры атомных дефектов влияют на эту способность, например, атомы азот-замещения и азот-внедрения имеют различные поляризационные связи с атомами углерода из-за разных позиций в кристаллической решетке, что проявляется в пиках поглощения на 1331 и 1450 см^{-1} , соответственно.

На рисунке 1.6 представлена упрощенная схема спектрометра ИК-спектрометра, где источник инфракрасного излучения проходит через интерферометр Уилсона и освещает образец. Интерферограмма пропускаемого света и света, полученного от источника, обрабатываются компьютером для получения Фурье-преобразованного спектра поглощения с высокой разрешающей способностью. Для оценки степени поглощения света образцом на определенной длине волны используются параметры пропускания или поглощения.

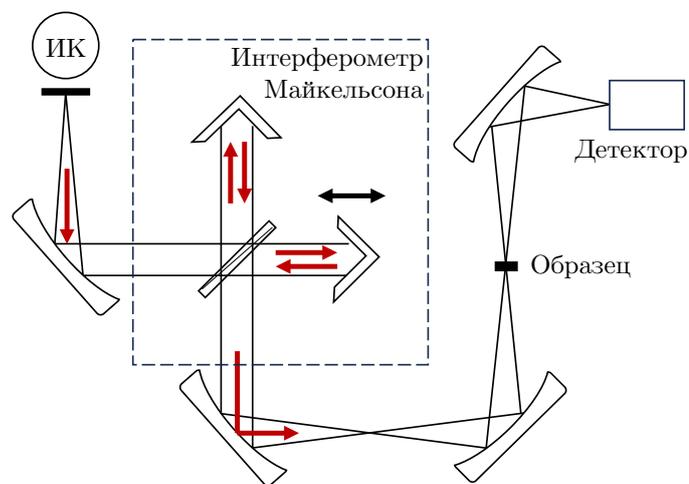


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема ИК-спектрометра

В идеальном состоянии чистый алмаз не демонстрирует поглощение света в однофоновой области спектра (рисунок 1.7). Это связано с отсутствием дипольных моментов в структуре алмаза. Собственное поглощение идеального чистого алмаза наблюдается в области двухфоновых и трехфоновых спектров, которые соответствуют диапазонам $1400\text{--}2665$ и $2665\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, соответственно. Когда в алмазе присутствуют оптические центры, они вызывают слабое однофоновое поглощение (чаще всего обусловлено азотными дефектами). Таким образом, однофоновая область в спектре ИК-поглощения может быть использована для определения наличия и типа азотных центров в алмазе.

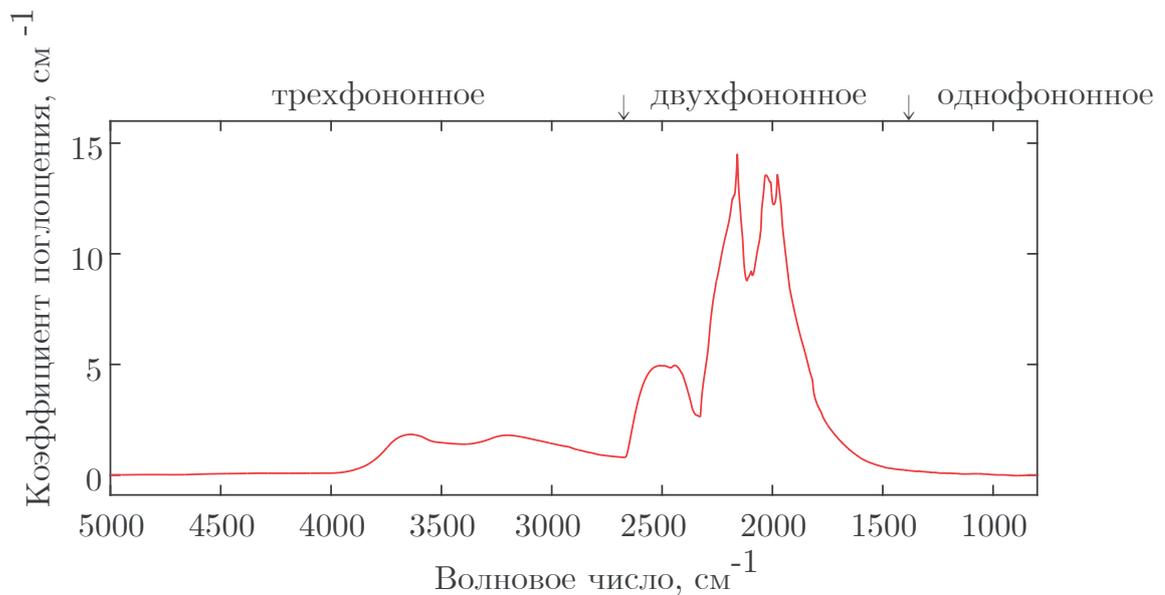


Рисунок 1.7 – Спектр ИК-поглощения чистого алмаза IIa-типа [79]

1.4.2 Поглощение в УФ и видимой областях

В отличие от спектроскопии ИК-поглощения, где излучение вызывает колебание молекулы, принцип спектроскопии оптического поглощения основан на резонансном переходе валентного электрона между энергетическими уровнями. Как уже упоминалось ранее в разделе 1.2.2, переходы электронов между наименьшими колебательными уровнями возбужденного и основного состояния порождают спектральные БФЛ.

Поглощение фотонов видимого диапазона на дефектных уровнях приводит к окрашиванию алмаза. Например, разница энергий между возбужденным и основным состояниями центра NV^-/NV^0 в алмазе составляет 1.94 и 2.16 эВ, что соответствует поглощению синего и зеленого света и придает алмазу красный цвет. Такие оптические центры, поглощающие в видимом диапазоне, в литературах называются центрами окраски.

На рисунке 1.8 представлена упрощенная схема спектрофотометра, где луч ртутной лампы через дифракционную решетку и коллимационное зеркало поступает на монохроматор. Свет выбранной длины волны освещает

образец, а проходящий свет различных длин волн регистрируется детектором в виде спектра пропускания или поглощения.

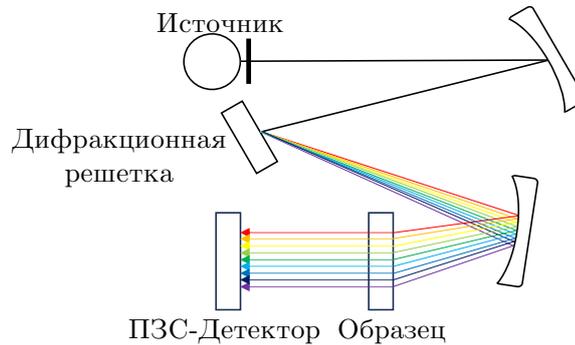


Рисунок 1.8 – Принципиальная схема спектрофотометра

Для определения способности образца поглощать свет на определенной длине волны используется коэффициент поглощения α . Этот коэффициент выражается как степень затухания света на единицу длины и следует закону Бера-Ламберта (англ. Beer–Lambert law).

1.4.3 Комбинационное рассеяние света

В монокристаллических алмазах волновое число пика комбинационного рассеяния света первого порядка составляет 1332.5 см^{-1} с полушириной 1.2 см^{-1} при комнатной температуре. Это соответствует максимальной частоте колебания двух неполярных подрешеток алмаза [80]. Ширина линии КРС является индикатором кристаллического совершенства алмаза. Механические напряжения или дефекты в кристалле сокращают время жизни фононов, что приводит к уширению, смещению и расщеплению линии КРС [80].

Под гидростатическим давлением пик КРС первого порядка смещается в сторону более высоких частот. В работе [81] показано, что при давлении

140 ГПа энергии КРС первого порядка смещается до 1650 см^{-1} , а полуширина увеличивается всего на 2 см^{-1} . При одноосном напряжении происходит расщепление фононной моды F_{2g} КРС первого порядка (фононная мода F_{2g} является трехвырожденной при отсутствии внешнего давления), при этом сдвиг КРС $\Delta\omega$ отвечает следующим соотношениям [82, 83]:

$$\Delta\omega_{[111]} = (2.2 \pm 0.2) \text{ см}^{-1} \text{ ГПа}^{-1}, \quad (1.1)$$

$$\Delta\omega_{[001]} = (0.73 \pm 0.1) \text{ см}^{-1} \text{ ГПа}^{-1}. \quad (1.2)$$

При изостатическом давлении сдвиг выражается как:

$$\Delta\omega_{\text{H}} = (3.2 \pm 0.23) \text{ см}^{-1} \text{ ГПа}^{-1}. \quad (1.3)$$

Помимо измерения давления, возможно также осуществлять бесконтактное определение температуры с помощью линии КРС. В исследовании [84] были применен подход, основанный на анализе соотношения интенсивности пиков Стоксова I_S и анти-Стоксова I_{AS} рассеяния:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\omega_l + \omega_p}{\omega_l - \omega_p} \right)^4 \gamma e^{\hbar\omega_p/k_B T}, \quad (1.4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, ω_l и ω_p – частоты лазера и фонона, γ – параметр прибора. Стоит отметить, что данный метод не применим для измерения температур выше 750 К из-за отсутствия коррекции изменений ширины запрещенной зоны от температуры.

Другой метод оценки температуры основан на уширении линии КРС. При распаде центрозонных оптических фононов через механизм Клеменса (англ. Klemens decay) зависимость ширины линии КРС (Γ) и сдвиг КРС

$(\Delta\omega)$ от температуры выражается следующим образом:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \left(1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega_0/2k_B T} - 1} \right), \quad (1.5)$$

где Γ_0 и ω_0 являются шириной линии и энергией центрозонного фонона при температуре абсолютного нуля.

Для температурного диапазона от 300 до 1100 К можно использовать эмпирическую формулу для сдвига КРС [84]:

$$T = \frac{Dhc\omega_0}{k_B \ln \{1 + C/[\omega_0 - \omega(T)]\}}, \quad (1.6)$$

где $C = 61.14 \text{ см}^{-1}$ и $D = 0.787$. Однако следует учитывать, что параметры C и D могут меняться в зависимости от условий эксперимента и характеристик исследуемого материала.

1.4.4 Фотолюминесценция

Для изучения оптических центров в алмазе спектроскопия фотолюминесценции является наиболее чувствительной методикой. Ее чувствительность достигает 1 ppb, что значительно превышает возможности инфракрасной спектроскопии (чувствительность порядка 1 ppm).

Метод фотолюминесцентной спектроскопии обладает рядом преимуществ при исследовании оптических центров. Одним из основных преимуществ является способность к интенсивному внутрицентровому возбуждению, которое не требует создания неравновесных свободных носителей заряда (т.е. процесс происходит без необходимости перехода электрона из зоны валентности в зону проводимости). Это позволяет легко возбуждать оптические центры фотонами с энергией, значительно меньшей, чем шири-

на запрещенной зоны. Сечение для взаимодействия крайне высоко, даже свет относительно низкой интенсивности (1 Вт/см^2) способен эффективно возбуждать люминесценцию оптических центров с концентрациями до 10^{15} см^{-3} [85]. Однако следует отметить, что оценка концентрации оптических центров с помощью интенсивности ФЛ должна быть осуществлена с осторожностью. Данный метод только применяться для полуколичественного анализа, так как переходы электронов не только включают радиационные, но и нерадиационные процессы.

В основе процесса фотолюминесценции лежит спонтанное излучение возбужденных электронов. Согласно золотому правилу Ферми (англ. Fermi's golden rule), спектр ФЛ при переходе электрона между $|e\rangle$ к $|g\rangle$ состояниями как функция энергии фотона $\hbar\omega$ и температуры T [61, 86, 87]:

$$\mathcal{L}(\hbar\omega, T) = \frac{n\omega^3}{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar} |\boldsymbol{\mu}_{eg}|^2 \sum_i \sum_j \mathcal{P}_{ej}(T) |\langle \Theta_{ej} | \Theta_{gi} \rangle|^2 \delta(E_{ZPL} + E_{ej} - E_{gi} - \hbar\omega), \quad (1.7)$$

В правой части уравнения 1.7 стоят следующие члены:

1. Фактор перед символами двойного суммирования известен как коэффициент Эйнштейна A , описывающий вероятность спонтанного излучения. $\boldsymbol{\mu}$ – оператор дипольного момента системы;
2. Двойное суммирование охватывает все колебательные состояния в возбужденных и основных состояниях системы;
3. Функция $\mathcal{P}_{ej}(T)$ описывает распределение колебательных энергий в возбужденных состояниях, которое отражает вероятность занятия каждого колебательного уровня в условии теплового равновесия. Как прави-

ло, данная функция подчиняется распределению Больцмана

$$\mathcal{P}_{ej}(T) = \frac{\exp\left(-\frac{E_{ej}}{k_B T}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{E_{ej}}{k_B T}\right)}; \quad (1.8)$$

4. Фактор Франка-Кондона $|\langle \Theta_{ej} | \Theta_{gi} \rangle|^2$ представляет собой квадрат перекрытия волновых функций ядер системы в возбужденных и основных состояниях с колебательными энергиями фононов E_{ej} и E_{gi} , что количественно определяет вероятность перехода между этими состояниями [88]. Для упорядоченного твердого тела в гармоническом приближении волновые функции ядер выражаются как произведения всех колебательных волновых функций фононов $|\phi\rangle$:

$$|\Theta_{ej}\rangle = \prod_k |\phi_{kn_k^{ej}}\rangle, \quad |\Theta_{gi}\rangle = \prod_k |\phi_{kn_k^{gi}}\rangle. \quad (1.9)$$

где n_k^{ej} (n_k^{gi}) – число k -ых фононов в j -ом (i -ом) колебательном состоянии в возбужденном (основном) состоянии. Соответственно, сумма колебательных энергий в этих состояниях связана с их частотами колебания ω :

$$E_{gi} = \sum_k n_k^{gi} \hbar \omega_k^g, \quad E_{ej} = \sum_k n_k^{ej} \hbar \omega_k^e. \quad (1.10)$$

5. Дельта-функция Дирака $\delta(E_{ZPL} + E_{ej} - E_{gi} - \hbar\omega)$ обеспечивает сохранение энергии в процессе испускания фотонов, где энергия фотона равна разности суммарных энергий начального и конечного состояний, включая электронные и колебательные уровни.

При низких температурах и в рамках приближения гармонического осциллятора, если моды колебаний в возбужденном и основном состояниях совпадают, спектры поглощения и излучения проявляют зеркальную симметрию относительно положения БФЛ (см. рисунок 1.4). Это обусловлено

тем, что переходы, возможные в поглощении, также возможны и излучении (функция Дирака в уравнении 1.7 меняется с $\delta(\hbar\omega - E_{ZPL} - E_{ej} + E_{gi})$ на $\delta(E_{ZPL} + E_{ej} - E_{gi} - \hbar\omega)$). Таким образом, два спектра по БФЛ отображаются симметрично относительно друг друга, что является прямым следствием принципа Франка-Кондона.

Силу электрон-фононного взаимодействия при переходе между уровнями описывает фактор Хуанга-Риса S , представляющий среднее количество фононов, участвующих при электронном переходе между двумя электронными состояниями [61, 62, 85]:

$$S = \sum_k \frac{\mu_k \omega_k \Delta Q_k^2}{2\hbar}, \quad (1.11)$$

где μ – приведенная эффективная масса; ΔQ – сдвиг равновесных положений между возбужденным и основным состоянием в конфигурационных координатах систем (см. рисунок 1.4).

БФЛ обладает лоренцевским профилем, ширина которого зависит от времени жизни возбужденного состояния электронов. Внутреннее напряжение или тепловые колебания кристаллической решетки вызывают возмущения в уровнях электронного перехода, что в свою очередь приводит к расширению БФЛ. Профиль полосы фононного повторения описывается распределением Пуассона, т.к. это распределение выражает дискретное количество событий – электронные переходы, сопровождающиеся взаимодействием с фононами, в течение определенного времени. Относительная интенсивность между БФЛ и полосой фононного повторения характеризуется фактором Дебая-Валлера DW (англ. Debye–Waller factor) [61],

$$DW = |\langle \Theta_{e0} | \Theta_{g0} \rangle|^2 = \exp(-S). \quad (1.12)$$

На практике экспериментальный \overline{DW} можно напрямую определить

путем измерения отношения интенсивностей БФЛ, при условии $T \ll T_D$ [89, 90],

$$\overline{DW} \approx \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{PSB}} \approx \exp \left\{ -\bar{S} \left[1 + \frac{2}{3} \pi^2 (T/T_D)^2 \right] \right\}, \quad (1.13)$$

где I_{ZPL} и I_{PSB} – интенсивности БФЛ и полосы фононного повторения; \bar{S} – фактический фактор Хуанга-Риса, в отличие от его теоретического определения; T_D – температура Дебая, для алмаза она составляет около 2220 К [60].

Спектры ФЛ излучения и КРС обычно регистрируются одновременно. Стоит отметить, что положение пика КРС изменяется в зависимости от длины волны возбуждающего света, однако энергетический сдвиг всегда остается одинаковым. В то же время, фотолюминесценция дефектов не зависит от изменения длины волны возбуждающего света. Следовательно, для возбуждения определенного оптического центра длина волны используемого лазера должна быть короче, чем длина волны БФЛ данного оптического центра, но при этом она должна превышать 230 нм, чтобы не возбуждать сам алмаз.

1.5 Процессы возбуждения и релаксации в алмазе

Взаимодействие лазерного излучения с алмазом представляет собой сложную последовательность процессов, происходящих на различных временных и пространственных масштабах. Фокусированные лазерные импульсы распространяются внутри алмаза, где под воздействием нелинейных эффектов характеристики импульсов изменяются. Помимо нелинейных эффектов, интенсивное световое поле способствует возмущению состояний электронов, что приводит к серии взаимодействий между фотонами, электронами и фононами, в результате которых возможно образование дефектов или повреждение кристаллической решетки.

1.5.1 Распространение ультракоротких импульсов в алмазе

В предыдущей части работы было отмечено, что для выполнения точной микрообработки внутри алмаза необходима высокая интенсивность света с энергией фотонов ниже ширины запрещенной зоны. Требуемая интенсивность находится в диапазоне от 10^{12} до 10^{14} Вт/см². При такой интенсивности лазерного излучения в процессе распространения ультракоротких импульсов в алмазе возникает ряд нелинейных эффектов. Распространение электрического поля $\mathcal{E}(r, \tau, z)$ в диэлектрике описывается двумя системами дифференциальных уравнений [91, 92]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = & \frac{i}{2k} \mathcal{T}^{-1} \nabla_{\perp} \mathcal{E} - \frac{ik''}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \tau^2} + ik_0 n_2 \mathcal{T} (|\mathcal{E}|^2 \mathcal{E}) - \left(\frac{\sigma}{2} + \frac{ik_0}{2\rho_c} \right) \mathcal{T}^{-1} (\rho \mathcal{E}) - \\ & - \frac{\beta^{(K)}}{2} |\mathcal{E}|^{2K-2} \mathcal{E}, \end{aligned} \quad (1.14)$$

$$\partial\rho/\partial\tau = \sigma_K |\mathcal{E}|^{2K} (\rho_{at} - \rho) + \alpha\rho |\mathcal{E}|^2 - \rho/\tau_r, \quad (1.15)$$

где

k – волновой вектор в среде $k = n_0 k_0$;

$\mathcal{T}, \mathcal{T}^{-1}$ – операторы для введения эффектов пространственно-временной фокусировки и самообострения, $\mathcal{T} \equiv 1 + (i/\omega_0)\partial/\partial\tau$;

τ – переменная временной задержки, $\tau = t - z/v_g$;

k'' – параметр групповой скорости дисперсии, $k'' \equiv \partial^2 k / \partial \omega^2 |_{\omega_0}$;

n_2 – нелинейный показатель преломления Керра;

σ – сечение ударной ионизации, $\sigma = (ke^2\tau_r/\omega m_e \epsilon_0) / [1 + (\omega\tau_r)^2]$;

ρ – плотность носителей заряда;

$\beta^{(K)}$ – коэффициент многофотонного поглощения, $\beta^{(K)} = K\hbar\omega_0\sigma_K\rho_{at}$;

ρ_{at} – атомная плотность;

ρ_c – критическая плотность плазмы;

σ_K – коэффициент многофотонной ионизации,

α – коэффициент лавинной ионизации, $\alpha = \sigma/n_0^2 U_i$;

U_i – ширина запрещенной зоны;

τ_r – характерное время процессов захвата на ладушках и автолокализации.

Уравнение эволюции огибающей поля (уравнение 1.14) описывает сложное взаимодействие различных физических процессов, включая дифракцию, дисперсию групповой скорости, керровскую нелинейность, поглощение на свободных носителях и дефокусировку, а также многофотонное поглощение. Правые части уравнения 1.15 представляют многофотонную ионизацию, лавинную ионизацию и захвата носителей. Эта система уравнений требует численного решения, граничные условия в приближении гауссова пучка и аксиальной симметрии определяются напряженностью электрического поля на поверхности диэлектрика:

$$\mathcal{E}(r, \tau, 0) = \sqrt{\frac{E_{in}}{\pi\sqrt{\pi}\tau a_s^2}} \exp\left[-\frac{(1 + iC_s)r^2}{2a_s^2} - \frac{t^2}{2\tau^2}\right], \quad (1.16)$$

где E_{in} – энергия импульса; a_s – радиус светового пятна на поверхности; C_s – кривизна фазового фронта гауссового импульса, $C_s = a_s^2 k/f$.

Дисперсия, возникающая при распространении импульсов через материал, оказывает значительное влияние на форму и длительность ультракоротких импульсов при их распространении через материал. Это связано с изменением групповой скорости волны в зависимости от широкого спектра частот импульса. Эффект дисперсии не всегда является нелинейным, но после прохождения через алмаз характеристики импульсов, такие как пиковая интенсивность, энергия импульса и ширина на полувысоте, могут существенно измениться. Эти изменения, в свою очередь, вызывают другие нелинейные эффекты. Описание влияния дисперсии на волновой пакет можно найти в работе [93].

При высокой интенсивности также возникают два эффекта: мгновенный эффект Керра (в фемтосекундном масштабе) и задержанный эффект Рамана–Керра (в пико- и наносекундном масштабах). Эти явления основаны на электронной поляризуемости и КР-активных колебаниях решетки соответственно [94]. Электронный эффект Керра зависит от интенсивности лазера и связан с нелинейной электронной поляризацией, которая вызывает изменение показателя преломления. Для гауссовских импульсов изменение показателя преломления создает внутри материала положительную линзу Керра, и через нее импульсы начинают фокусироваться. При достижении определенной интенсивности керровская самофокусировка преодолевает естественную дифракцию ($\lambda/2$), и пучок начинает катастрофически самофокусироваться. В принципе, самофокусировка создает очень высокую интенсивность, которая, в свою очередь, может вызвать образование плазмы носителей заряда, и плазма с высокой плотностью может вызвать

дефокусировку, снижая эффект самофокусировки. Задержанный эффект Рамана–Керра происходит при изменении состояния поляризации под влиянием КР-активных структур и зависит от интегрированной по времени энергии [94, 95].

При достижении мощности, превышающей критическую для самофокусировки, поле высокой интенсивности в фокусном объеме приводит к нелинейной ионизации и, следовательно, создается электрон-дырочная плазма высокой плотности. Электрон-дырочная плазма колеблется в лазерном поле и следует за распределением интенсивности света нелинейным образом. Это приводит к формированию эквивалента отрицательной линзы и, как следствие, к дефокусировке входящего света. Этот эффект становится значимым при сравнительно низкой плотности электронов (10^{17} см $^{-3}$), что снижает способность оптической системы к фокусировке или ограничивает потенциальную самофокусировку. При сбалансировании плазменной дефокусировки, самофокусировки и дифракции возникает явление филаментации [96].

В практических исследованиях уравнений 1.14 и 1.15 не имеют аналитического решения, а численные методы оказываются слишком сложными. Поэтому обычно рассматривают упрощенные модели затухания интенсивности и генерации носителей заряда в условиях геометрической фокусировки и параксиального приближения. Изменение интенсивности и плотности носителей заряда в радиальном r и осевом z направлениях, вызванные К-фотонным поглощением при высокой интенсивности лазерного излучения, могут быть описаны с помощью системы уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial I(r, z)}{\partial z} = -\beta_K I(r, z)^K - \sigma_{ex} N I(r, z), \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial N(r, z)}{\partial \tau} = \frac{\beta_K I(r, z)^K}{K h \nu}, \quad (1.18)$$

где

β_K – коэффициент поглощения К-фотонов;

σ_{ex} – сечение поглощения носителей заряда;

N – количество носителей заряда.

В случае пренебрежения эффектами рекомбинации сечение поглощения плазмы может быть выражено через классическую модель Друде (англ. Drude model) по уравнению:

$$\sigma_{ex} = \frac{e^3 \lambda^2}{4\pi^2 \mu m_e^2 n_0 \epsilon_0 c^3}, \quad (1.19)$$

где

e – элементарный заряд,

μ – подвижность электрона,

m_e – эффективная масса электрона;

n_0 – показатель преломления.

Для гауссова пучка распределение интенсивности в осевом направлении z и радиальном направлении r описывают следующие формулы [97, 98]:

$$I(r, z) = I_f \left(\frac{w_0}{w} \right)^2 \exp \left(-\frac{2r^2}{w^2} \right), \quad (1.20)$$

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (1.21)$$

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w_i}, \quad (1.22)$$

$$z_R = \frac{\pi n_0 w_0^2}{\lambda}, \quad (1.23)$$

где

I_f – интенсивность света в фокусе;

w_0 – радиус пятна в фокусе на уровне $1/e$ интенсивности;

w – радиус пучка на заданной z ;

z_R – рэлеевская длина;

w_i – радиус лазерного пучка перед фокусирующей системой;

f – фокусное расстояние объектива.

1.5.2 Фотовозбуждение оптических центров

Процесс фотовозбуждения в диэлектрической среде в целом подчиняется золотому правилу Ферми и схеме Яблонского (рисунок 1.4). Однако, в условиях высокоинтенсивного светового поля процесс фотовозбуждения характеризуется нелинейным многофотонным процессом. Теория фотоионизации, разработанная Л.В. Келдышем, описывает основные типы ионизации, возникающие при воздействии ультракоротких лазерных импульсов на сплошные среды [99]. Эти типы включают многофотонную ионизацию, туннельную ионизацию и ударную (столкновительную) ионизацию.

1. Многофотонная ионизация

При высокой плотности фотонов происходит нелинейный процесс поглощения с одновременным поглощением нескольких фотонов, суммарная энергия которых достаточна для перехода в зону проводимости и генерации свободных носителей заряда. Наличие светового поля также может влиять на зонную структуру при высокой энергии через динамический эффект Штарка и эффект Франца-Келдыша [95]. Если внутри запрещенной зоны присутствуют оптические центры и другие источники поглощения, которые

обладают локализованными энергетическими уровнями, носители заряда могут быть возбуждены до этих уровней.

2. Туннельная ионизация

Туннельная ионизация происходит при более высоких интенсивностях или низких частотах. Лазерное поле может снижать кулоновский барьер между связанным электроном и ионами решетки, поэтому перед переключением поля электрон имеет определенную вероятность проникнуть этот барьер. Если сильное лазерное поле полностью подавляет барьер, электрон может свободно ускользнуть в свободное состояние, и этот процесс называется надбарьерной ионизацией. В этих двух процессах электроны освобождаются в зону проводимости без необходимости поглощения энергии нескольких фотонов.

3. Ударная ионизация

После того как электроны переходят в зону проводимости, они ведут себя как свободные. В периодическом поле движущиеся носители заряда могут приобретать колебательную энергию. Однако фазовое соответствие колебаний носителей заряда может быть нарушено в результате взаимодействия с центрами рассеяния, такими как дефекты или другие носители заряда. В процессе столкновений электроны продолжают поглощать энергию из лазерного поля через обратнотормозное поглощение. Электроны поглощают энергию фотонов через столкновение с атомами или ионами. Прирост энергии электронов в лазерном поле связан с их способностью к столкновениям. В идеальном случае в каждом полупериоде они снова выравниваются по фазе лазерного поля, что сопровождается общим изменением импульса. Если возбужденные электроны последовательно поглощают несколько фотонов, обретая кинетическую энергию, превышающую ширину запрещенной зоны, то они могут столкнуться с электроном в валентной зоне и ионизовать

его. Это приводит к формированию двух свободных электронов с меньшей энергией на дне зоны проводимости и дырки вблизи потолка валентной зоны. Они продолжают ускоряться в поле, обуславливая экспоненциальный рост концентрации электронов [95].

Для оценки вероятности между многофотонной и туннельной ионизацией при лазерном воздействии на диэлектрик используется параметр Келдыша γ , который представляет собой отношение частоты лазерного света ω к частоте ω_t туннелирования электрона через потенциальный барьер. Параметр Келдыша γ показывает, успеет ли электрон протуннелировать под барьером за время его существования или нет [99, 100]:

$$\gamma = \frac{\omega}{\omega_t} = \frac{\omega \sqrt{2mU_g}}{e\mathcal{E}_f}, \quad (1.24)$$

$$\mathcal{E}_f = \sqrt{\frac{2nE_{pulse}}{\pi w_0^2 t c \epsilon_r \epsilon_0}}, \quad (1.25)$$

где U_g – потенциал ионизации, \mathcal{E}_f – амплитуда напряженности электрического поля, w_0 – эффективный радиус лазерного пятна на уровне $1/e^2$ интенсивности, ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость, для алмаза составляет от 5.5 до 10 в зависимости от длины волны [60].

В случае, когда параметр $\gamma \gg 1$, время туннелирования значительно превышает период поля, и электрон не успевает покинуть атом за время существования барьера. Это соответствует относительно слабому полю и многофотонному механизму ионизации.

При значении параметра $\gamma \approx 1$ реализуется гибридный режим, при котором возможны как многофотонная, так и туннельная ионизация.

Если же $\gamma \ll 1$, то поле является сильным, а время туннелирования – малым по сравнению с периодом поля. В этом случае возможно эффективное туннелирование.

После возбуждения электроны могут снижать свою энергию и переходить к квазиравновесному состоянию через процесс релаксации. В этом процессе электроны сталкиваются друг с другом, их энергии перераспределяются и снижаются за счет испускания фононов [101]. Взаимодействие электронов с фононами, известное как рассеяние на решетке, приводит к нерадиационным потерям энергии. Это вызывает нагрев кристалла или деформацию решетки за счет образования малых поляронов. Релаксированные таким образом носители заряда могут в конечном итоге рекомбинировать, излучая фотоны (радиационная рекомбинация), или передать энергию другим электронам/фононам без излучения (нерадиационная рекомбинация).

1.5.3 Лазерная генерация дефектов

Механизмы лазерного воздействия на оптические центры в алмазах и образование дефектов остаются недостаточно изученными. Однако последние исследования предлагают перспективные теоретические модели, которые могут объяснить эти процессы. Одной из наиболее признанных моделей является теория автолокализации горячих электронов (экситонов), которая объясняет лазер-индуцированное формирование дефектов типа Френкеля [85, 102, 103].

Согласно этой модели, в результате ионизации некоторые электроны могут приобрести высокую кинетическую энергию, становясь так называемыми горячими электронами. Эти электроны способны свободно перемещаться по решетке, взаимодействуя с ней и постепенно теряя свою энергию (рисунок 1.9). В результате взаимодействия с решеткой в одной элементарной ячейке, горячие электроны автолокализуются в областях с минималь-

ным потенциалом. В этих областях кулоновское поле электронов приводит к локальным деформациям $Q_0 = F/K$, формируя малые поляроны, которые можно рассматривать как облако фононов, сопровождающее электрон. В поляроне электрон передает кинетическую энергию деформации решетки. Если накопленная энергия достаточно велика, это может привести к локальному разрушению химической связи углерода, и в результате образуется дефект вакансионно-междоузельные пары Френкеля. Для инициации такого процесса в алмазе требуется энергии примерно 8 эВ [24, 104].

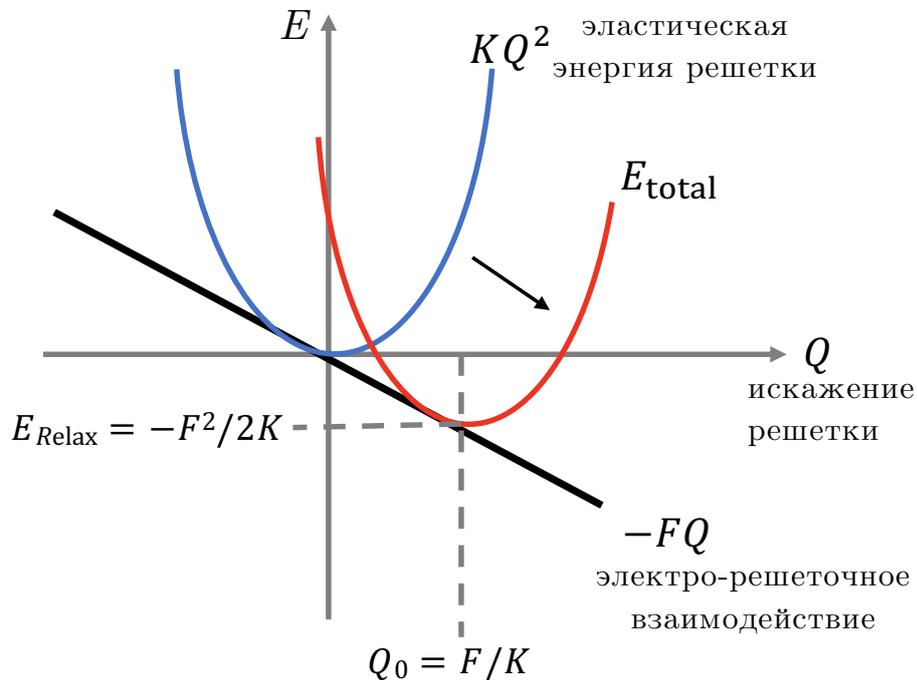


Рисунок 1.9 – Свободная энергия электрона при автолокализации через фононное взаимодействие, F и K обозначают коэффициенты электронного взаимодействия и эластической деформации решетки, соответственно [85]

1.6 Заключение к первой главе

В первой главе проведен детальный литературный обзор, посвященный азотным оптическим центрам в алмазе и их поведению под воздействием ультракоротких лазерных импульсов. Основная цель данной главы заключалась в раскрытии различных аспектов этой уникальной области исследований.

В обзоре рассмотрены классификации алмазов, а также подробно описаны физические и оптические свойства наиболее распространенных азотных оптических центров. Особое внимание уделено тому, как оптические центры создают системы локализованных энергетических уровней в запрещенной зоне алмаза, что оказывает значительное влияние на его оптические характеристики.

Кроме того, описаны различные методы создания оптических центров в алмазах, включая термическую обработку, ионную имплантацию, пучковое облучение и лазерное облучение. В рамках методологического подхода представлены спектроскопические методы изучения алмазов: инфракрасная спектроскопия, спектрофотометрия в УФ и видимой областях, комбинационное рассеяние света и фотолюминесцентная спектроскопия.

Анализируются физические процессы, протекающие при взаимодействии лазерного излучения с примесным алмазом, а также механизмы фотогенерации дефектов в его кристаллической структуре.

Таким образом, исследование модификации оптических центров в алмазе с использованием фемтосекундных лазерных импульсов охватывает множество сложных физических явлений. Высокая интенсивность лазерного излучения вызывает нелинейные эффекты, что затрудняет фокусировку и контроль локальной интенсивности импульсов.

Глава 2. Материалы и методы исследования

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны два типа азотных примесных алмазов. Алмаз Ib-типа, в котором азотные примеси преимущественно присутствуют в виде изолированных замещающих атомов, представляет собой типичный синтетический алмаз, полученный методом HPHT. Алмаз Ia-типа, где азотные примеси в основном находятся в агрегированных формах, отражает свойства природных алмазов. Для характеристики примесных дефектов в алмазах были использованы различные спектральные методы. В данной главе также подробно описываются параметры лазерной системы и экспериментальные процедуры лазерной модификации.

2.1 Синтетический алмаз Ib-типа

Синтетический монокристаллический алмаз с геометрическими размерами $3.5 \times 2.2 \times 0.9$ мм был предоставлен компанией LLC VELMAN® и относится к алмазу Ib типа с высоким содержанием азота. Атомы азота в алмазе преимущественно находятся в неагрегированном состоянии, что проявляется в виде С-центров. По результатам спектроскопии ИК-поглощения средняя концентрация С-центра составляет 350 ± 28 ppm. В условиях естественного освещения проявляется красная окраска (рисунок 2.1).

Синтез алмаза был осуществлен методом HPHT в лабораторных условиях. Затем алмаз был подвергнут облучению электронным пучком с энергией 3 МэВ и плотностью электронов 5×10^{18} см⁻² и последовательному отжигу в течение 30 минут при температуре 1200°C и атмосферном давлении.

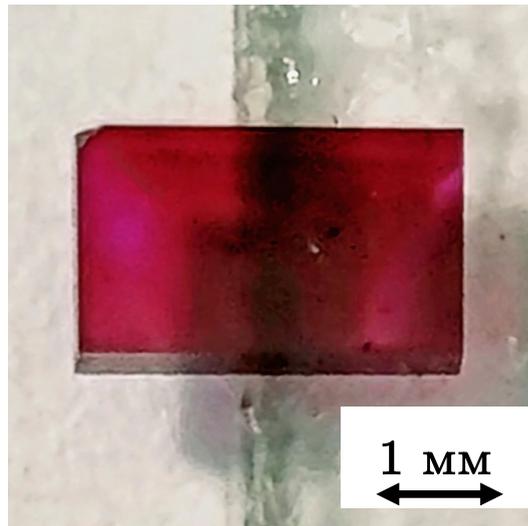


Рисунок 2.1 – Внешний вид синтетического алмаза Ib-типа, подвергнутого облучению электронами и термическому отжигу, демонстрирует красную окраску при естественном освещении вследствие присутствия C- и NV-центров

нии в среде инертного газа. Этот метод облагораживания также известен как АРНТ. Он является более экономичной альтернативой методу НРНТ (не следует путать НРНТ синтез и НРНТ облагораживания, так как первый предполагает выращивание алмазов в высокотемпературных и высокобарических условиях с использованием металлических катализаторов, а второй – термическую обработку уже выращенных алмазов).

Воздействие электронного пучка на структуру алмаза приводит к образованию IV-пар. Под влиянием «лазерного отжига» вакансии от IV-пар перемещаются по кристаллической решетке и соединяются с уже имеющимися в ней C-центрами, образуя NV-центры [23]. Согласно работе [105], NV-центры, а также N3, N4 и 595 нм центры, приводят к поглощению света в желто-зеленой области спектра. Это придает алмазу уникальный и привлекательный оттенок розового или красного цвета, который был зарегистрирован под товарным знаком Imperial Red Diamond®.

По сравнению с природными алмазами, в которых присутствуют разнообразные агрегатные структуры дефектов (N3, A, N3, B2 и др.), синтетические алмазы содержат азот преимущественно в форме C-центров.

Эта простая одноатомная структура может служить моделью для изучения трансформации других азотных центров.

2.2 Природный алмаз Ia-типа

Природный алмаз типа IaAB представляет собой монокристалл с неправильной формой. Размеры кристалла составляют примерно $2 \times 2 \times 2$ мм. Алмаз был добыт в Архангельской области. Образец был предоставлен коллегами из МГУ им. М.В. Ломоносова (см. рисунок 2.2).

Природные алмазы образуются в условиях высоких температур и давлений под землей. В результате длительного процесса природного отжига атомы азота могут агрегировать, встраиваясь в кристаллическую решетку алмаза, образуя оптические центры в кластерных формах как A, B1, N3, N3, N4 и т.д. По результатам ИК-спектроскопии средние содержания оптических центров составляют $[A] = 437 \pm 27$ ppm и $[B1] = 630 \pm 72$ ppm, соответственно.

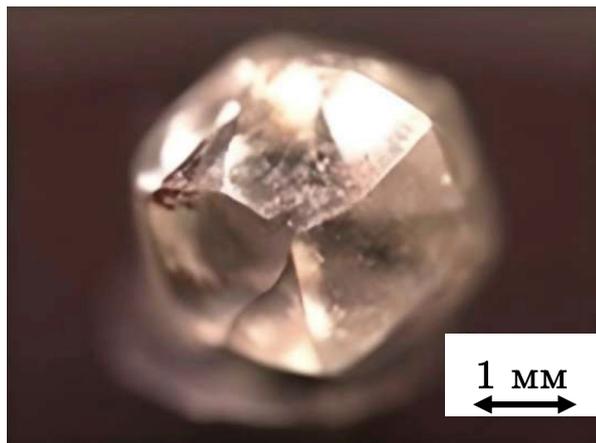


Рисунок 2.2 – Внешний вид природного алмаза IaAB-типа, в котором основными азотными центрами являются A- и B1-центры, поглощающие свет за пределами видимого диапазона

На поверхности исследуемого образца наблюдается зеленое пятно. Согласно работе [17], иногда на поверхности природных алмазов можно на-

блюдать зеленый или коричнево-зеленый оттенок, это связано с тем, что на поверхности алмаза концентрация GR1-центров (вакансионных дефектов) выше, чем внутри кристалла. Эти вакансии, чаще всего, образуются под воздействием естественной радиации, которая присутствует в месторождениях алмазов.

2.3 Методы оптического анализа

2.3.1 Инфракрасная спектроскопия

Для анализа инфракрасного поглощения образцов был использован инфракрасный спектрометр высокого разрешения IFS 125 HR с инфракрасным микроскопом Hyperion 2000 (Bruker, США, рисунок 2.3). Ключевые параметры спектрометра и инфракрасного микроскопа представлены в таблице 2.1.

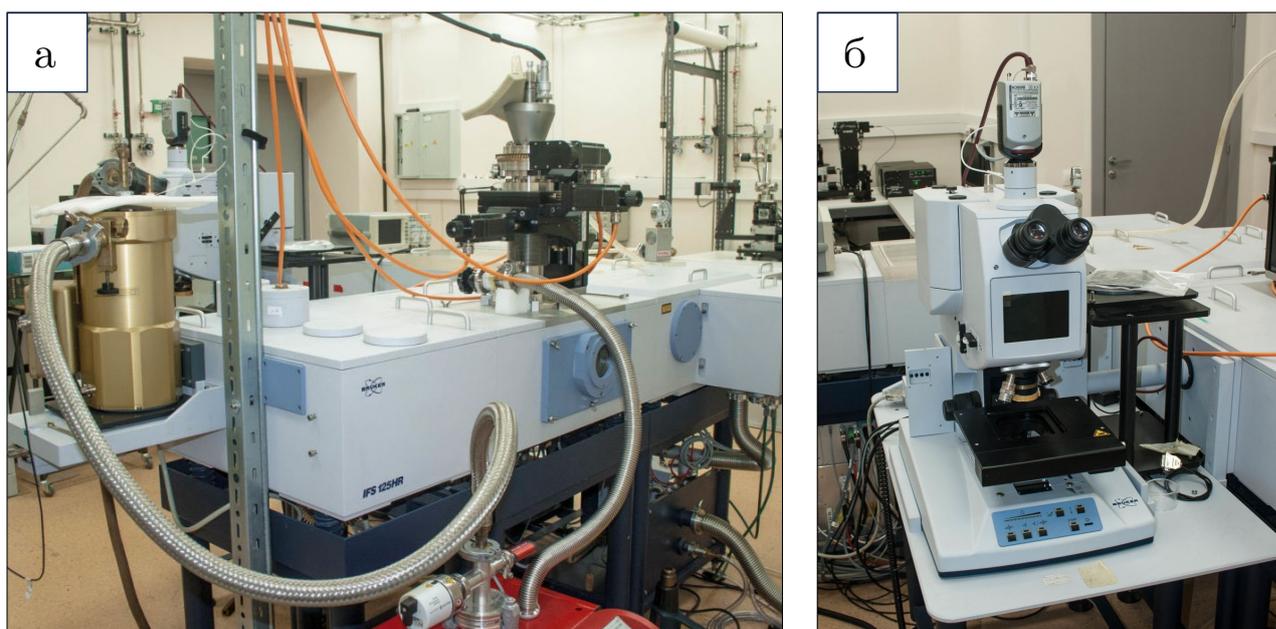


Рисунок 2.3 – (а) Инфракрасный Фурье-спектрометр IFS 125 HR и (б) инфракрасный микроскоп Hyperion 2000

При проведении количественного анализа можно преобразовать спектр пропускания в спектр поглощения. Концентрация определенного оптического центра связана с коэффициентом поглощения μ согласно закону Бугера-Ламберта:

Таблица 2.1 – Технические характеристики инфракрасного Фурье-спектрометра IFS 125 HR и микроскопа Optics Nuregon 2000

ПАРАМЕТР СПЕКТРОМЕТРА	ЗНАЧЕНИЕ
Спектральный диапазон, см ⁻¹	10 ⁴ –50
Максимальное спектральное разрешение, см ⁻¹	0.0063
Фотометрическая точность	0.1% пропускания
Скорость сканирования, см/с	0.16–2.5
ПАРАМЕТР МИКРОСКОПА	ЗНАЧЕНИЕ
Спектральный диапазон, см ⁻¹	500–7500
Минимальная область измерения, мкм	20
Точность положения в точке измерения, мкм	±1

$$I = I_0 \exp(-\mu \cdot l \cdot c), \quad (2.1)$$

где

I, I_0 – интенсивность прошедшего и входящего света;

μ – коэффициент поглощения;

l – толщина светопоглощающего слоя;

c – концентрация.

В случае измерения неоднородного образца коэффициент поглощения μ на длине волны λ представляет собой средней величиной поглощения компонента вдоль толщины измеряемого образца.

2.3.2 Спектромикроскопия оптического поглощения

Для измерения спектра поглощения в облученной микрометке используется микроскоп-спектрофотометр МСФУ-К (ЛОМО, Россия, рисунок 2.4). В таблице 2.2 представлены его технические характеристики.

Измерение спектра поглощения целого алмазного кристалла осуществлено с использованием спектрофотометра СФ-2000 (ОКБ спектр, России,



Рисунок 2.4 – Микроскоп-спектрофотометр МСФУ-К

Таблица 2.2 – Технические характеристики микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К

ПАРАМЕТР	ЗНАЧЕНИЕ
Спектральный диапазон, см^{-1}	350–900
Максимальное спектральное разрешение, нм	1
Скорость сканирования, $\text{см}/\text{с}$	0.16–2.5
Область измерения, мкм	5

рисунок 2.5). Спектральный диапазон измерения спектрофотометра составляет 200–900 нм с погрешностью ± 1 нм.



Рисунок 2.5 – Спектрофотометр СФ-2000

2.3.3 Фотолюминесцентная спектроскопия

Для регистрации КРС и люминесцентного спектра использовался сканирующий конфокальный фотолюминесцентный микроскоп-спектрометр Confotec MR350 (SOL instruments, Беларусь) и inVia InSpect (Renishaw, Великобритания), оснащенный двумя возбуждающими лазерами на длине волн 532 и 405 нм (рисунок 2.6). В основном, для наших алмазных образцов лазер с длиной волны 532 нм используется для характеристики NV- и GR1-центров, а лазер с длиной волны 405 нм – для N3/N4- и N3-центров. Апертура (пинхол, англ. pin-hole) в конфокальном микроскопе позволяет исключать оптические сигналы, поступающие с нефокусных плоскостей, и осуществлять спектральные измерения в заданной точке в кристалле. С помощью специализированного программного обеспечения WiRE[®] возможно выполнение сканирования алмаза в направлениях XY и глубины в направлении Z. Это позволяет получить трехмерное изображение фотолюминесцентных характеристик образца. В таблице 2.3 приведены ключевые параметры микроскопа.

Микроскоп-спектрометр дает возможность проводить спектральные измерения при температуре до -120°C . Это позволяет зарегистрировать более интенсивные БФЛ, ослабляя интенсивность полос фонного повторе-



Рисунок 2.6 – Сканирующий конфокальный фотолюминесцентный микроскоп-спектрометр Confotec MR350

Таблица 2.3 – Технические характеристики сканирующего конфокального фотолюминесцентного микроскопа-спектрометра Confotec MR350

ПАРАМЕТР	ЗНАЧЕНИЕ
Спектральный диапазон, нм	400–750
Возбуждающий лазер, нм	405 и 532
Максимальное спектральное разрешение, нм	0.3
Мощность лазера, мВт	<20

ния за счет уменьшенного электрон-фононного взаимодействия.

Интенсивность ФЛ оптического центра I_{PL} в основном зависит от мощности возбуждающего лазера P и может быть выражена как:

$$I_{PL} = aP^k, \quad (2.2)$$

где a – параметр прибора, k – коэффициент рекомбинации.

Скорость рекомбинации пропорциональна сумме вкладов различных механизмов рекомбинации: радиационной рекомбинации R_L , рекомбинации Оже R_{Aug} и рекомбинации на дефектах R_{SRH} (захват). Интенсивность фотолюминесценции I_{PL} прямо происходит из радиационной рекомбинации R_L

$$R_L \propto I_{PL} = aP^k. \quad (2.3)$$

В случае однофотонной накачки $k = 1$, доминирующим механизмом рекомбинации является радиационная рекомбинация R_L , которая пропорциональна квадрату концентрации электронов и дырок n_{el} . В этом случае зависимость мощности лазера P от интенсивности фотолюминесценции I_{PL} является линейной с калибровочным коэффициентом a .

При значении $k = 2/3$ преобладает процесс рекомбинации Оже R_{Aug} , и зависимость между R_{Aug} и концентрацией n_{el} становится кубической.

Когда $k = 2$, основным механизмом рекомбинации становится рекомбинация на дефектах R_{SRH} .

Значения k , находящиеся между указанными, свидетельствуют о наличии гибридного режима для множественных механизмов рекомбинации, которые одновременно происходят.

2.4 Лазерное облучение алмаза

2.4.1 Лазерная система

Лазерная рабочая станция построена на основе фемтосекундной волоконной лазерной системы Satsuma (Amplitude, France). Установка включает в себя генератор со стретчером, многопроходный усилитель с диодными лазерами накачки (850 нм), выходной компрессор и акустооптический модулятор. В таблице 2.4 представлены ключевые технические характеристики лазерной системы.

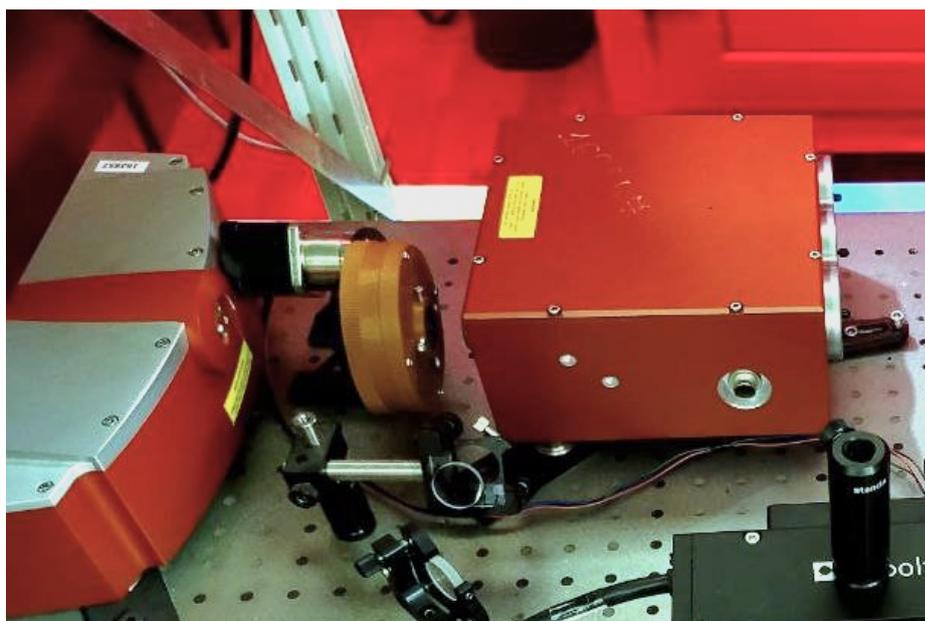


Рисунок 2.7 – Фемтосекундный лазер Satsuma (слева) и генератор второй гармоники (справа)

Выходное лазерное излучение соответствует основной моде TEM_{00} , при этом интенсивность лазерного пучка имеет гауссово распределение. Центральная длина волны 1030 нм может быть преобразована во вторую гармонику 515 нм с максимальной величиной энергии импульса до 3 мкДж.

Таблица 2.4 – Технические характеристики лазерной системы Satsuma

ПАРАМЕТР	ЗНАЧЕНИЕ
Средняя мощность, Вт	>5
Энергия импульса, мкДж	>10
Ширина импульса, пс	0.3–10
Частота повторения	1–40 МГц
Длина волны, нм	1030 ± 5

2.4.2 Режимы облучения

Перед проведением экспериментов алмазы проходили очистку в ультразвуковой ванне в изопропиловом спирте. Для измерения параметров лазерного излучения использовались измеритель мощности и сканирующий интерференционный автоколлиматор AA-10-DD-12 PS (AVESTA, Россия).

На рисунке 2.8 представлена схема экспериментальной установки для лазерной записи. Выходные лазерные импульсы с длиной волны 1030 нм в моде TEM_{00} преобразуются генератором второй гармоники в импульсы с длиной волны 515 нм. Затем они проходят через собранную оптическую схему и фокусируются микрообъективом с числовой апертурой 0.25NA (20x, LOMO, Россия) внутрь кристалла алмаза, который установлен на трехосевой моторизованной платформе H1P4A (Prior, Великобритания).

Частота повторения импульсов зафиксирована на уровне 100 кГц, длительность импульсов – 300 фс. Контроль энергии импульсов осуществляется при помощи акустооптического модулятора и измерителя мощности. Размер фокусированного 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 алмаза $n = 2.4$ при 515 нм. Учитывая высокую показатель преломления алмаза эффективная числовая апертура в алмазе

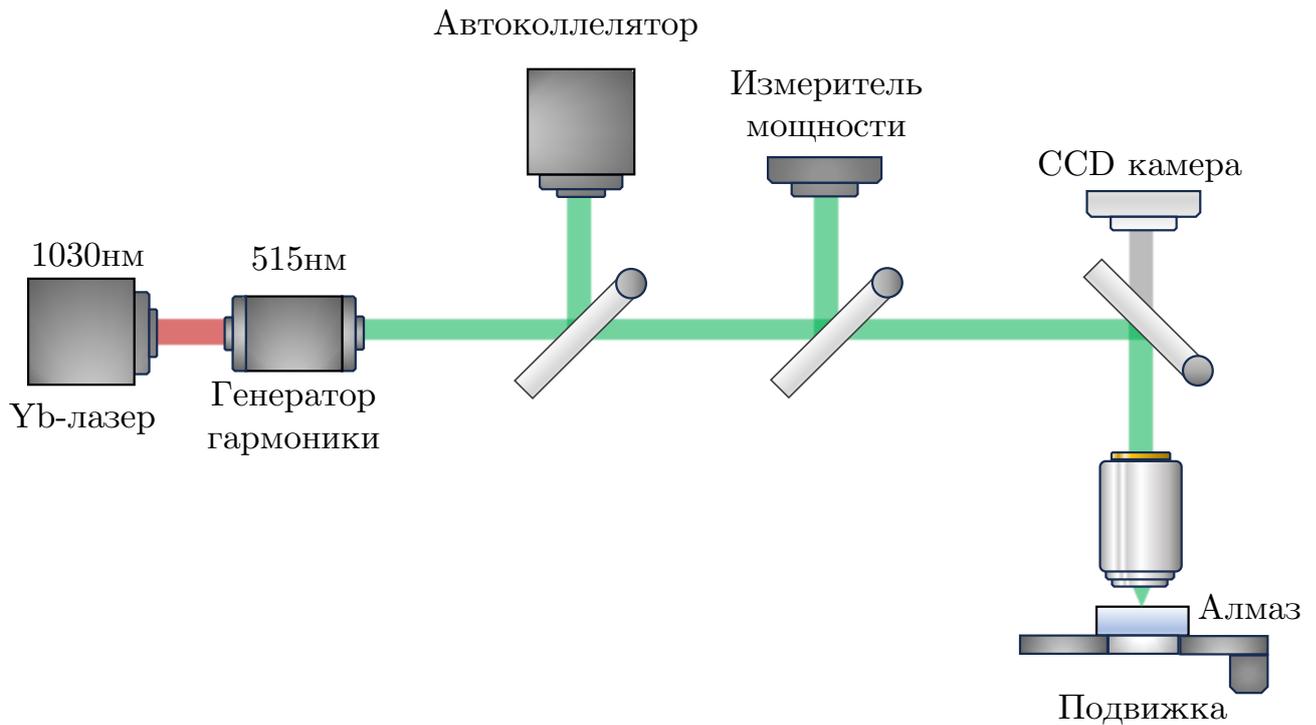


Рисунок 2.8 – Стенд установки для лазерной модификации в алмазах

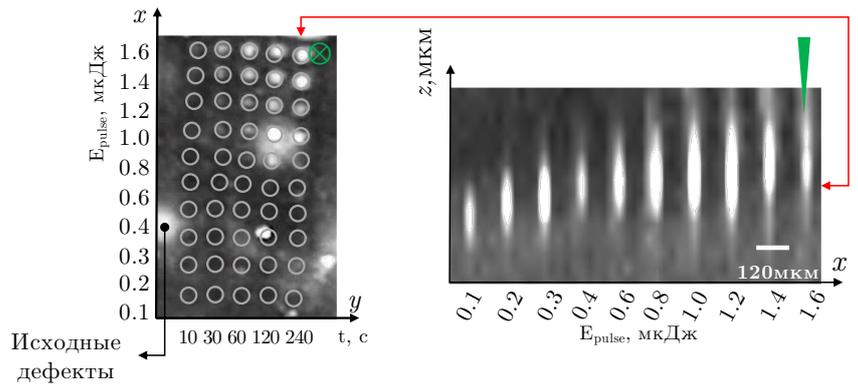
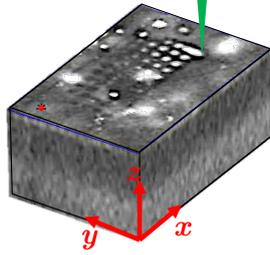
составляет $0.25/2.4 \approx 0.1$ и соответствующая сферическая aberrация была низкой и могла быть признана пренебрежимо малой.

В ходе эксперимента после каждого цикла облучения образцы перемещались с помощью моторизованной платформы в новое положение, что позволяло лазерному излучению воздействовать только на новую область. Расстояние между зонами облучения составляло около 10 мкм, что давало возможность собирать фотолюминесцентные спектры исходного алмаза для сравнения с соседними облученными областями. Это позволяет минимизировать влияние потенциальных погрешностей, связанных с неоднородным распределением исходных дефектов в алмазе.

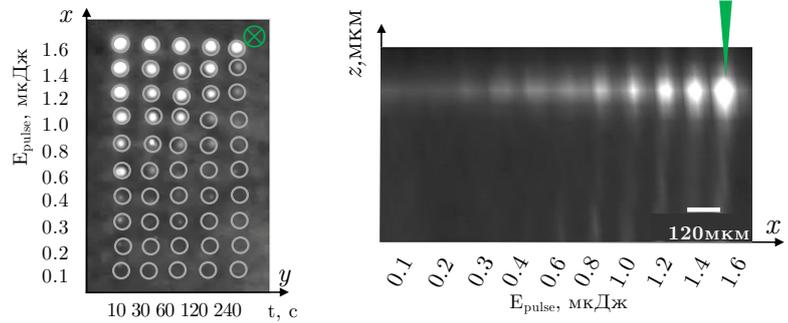
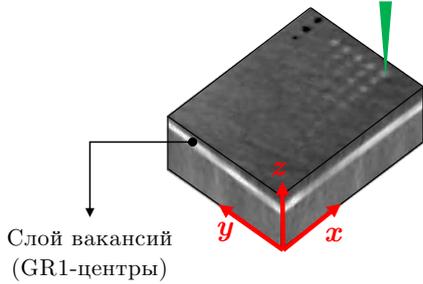
Синтетический и природный алмаз подвергались воздействию лазерного облучения с изменением времени экспозиции 10, 30, 60, 120, и 240 секунд при переменных энергиях импульсов 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 и 1.6 мкДж. В результате получена матрица из отдельных точек осветленного материала размером в несколько микрон, выделенных на фоне необлученной области на трехмерном фотолюминесцентном изображении

(рисунок 2.9).

Синтетический алмаз Ib



Природный алмаз Ia



Трехмерное ФЛ
изображение

Параметры настройки
лазера

Микротреки, поперечное
сечение

Рисунок 2.9 – Трехмерные фотолюминесцентные изображения модифицированных областей внутри алмазов с указанием энергии импульса 0.6–1.6 мкДж и времени экспозиции 10–240 секунд для каждой микрометки

2.5 Заключение ко второй главе

В данной главе были рассмотрены два типа высокоазотных алмазов, использованных для исследования: синтетический алмаз Ib-типа с большим количеством C-центров (изолированные атомы азота) и природный алмаз Ia-типа с доминирующими A- и B1-центрами (агрегированные азотные дефекты). Синтетический алмаз в нашей работе служит моделью для исследований трансформации оптических центров благодаря простейшей одноатомной структуре C-центров.

В этой главе также было представлено описание спектральных приборов, использованных для характеристики оптических центров, включая инфракрасный микроскоп-спектрометр, микроскоп-спектрофотометр в УФ и видимой областях и сканирующий конфокальный фотолюминесцентный микроскоп-спектрометр. Последний из перечисленных методов обладает высокой чувствительностью для исследования оптических центров. Сочетание этих методов спектроскопии позволяет охарактеризовать различные оптические центры с высокой точностью.

Для реализации лазерной записи в алмазе использовалась фемтосекундная лазерная система. Были подробно описаны параметры фемтосекундной лазерной системы и экспериментальные условия для лазерной записи. Образцы алмаза облучались различными энергиями импульсов от 0.1 до 1.6 мкДж и временем экспозиции от 10 до 240 секунд.

Глава 3. Лазерная модификация в синтетическом алмазе

В данной главе будет рассмотрена структурная трансформация оптических центров в синтетическом алмазе при их облучении ультракороткими лазерными импульсами. Стоит отметить, что структурные трансформации оптических центров в синтетических алмазах Ib-типа с высоким содержанием азота при лазерном облучении до настоящего времени не изучались. В таких алмазах преобладают C-центры, представляющие собой наиболее простые одноатомные азотные дефекты, замещающие атом углерод в кристаллической решетке алмаза. Изучение механизмов трансформации таких дефектов под воздействием лазерных импульсов может служить моделью для понимания других более сложных структурных изменений азотных дефектов.

3.1 Просветление в УФ и видимой областях

В областях, подвергнутых воздействию лазерного излучения, наблюдается локальное обесцвечивание алмаза (рисунок 3.1), которое зависит от энергии лазерного импульса и длительности экспозиции. В данной работе впервые описаны такие изменения окраски алмаза под воздействием лазерного излучения.

На рисунке 3.2 представлены спектры поглощения и пропускания исходного синтетического алмаза. На спектре наблюдается сильное поглощение в диапазоне от синего до зеленого цвета, что связано с присутствием C- и NV-центров в красных синтетических алмазах, учитывая их положения БФЛ и стоксового сдвига.

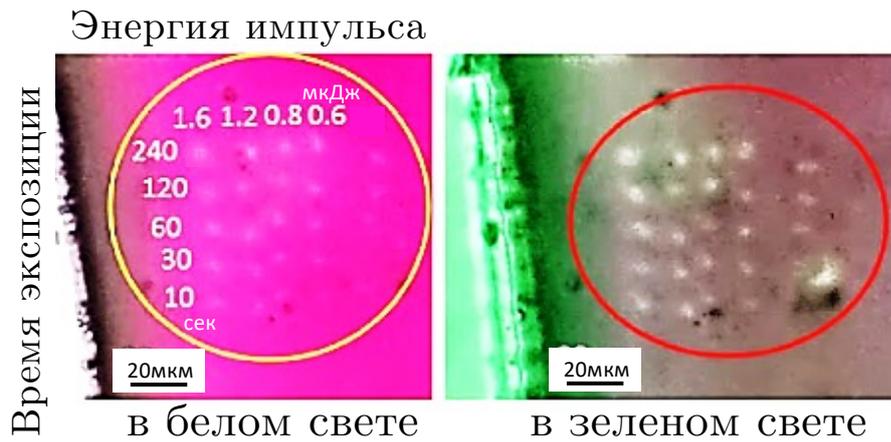


Рисунок 3.1 – Локальное обесцвечивание окраски алмаза в белом и зеленом просвете, микрометки получены в результате лазерного облучения при разных энергиях импульса и временах экспозиции

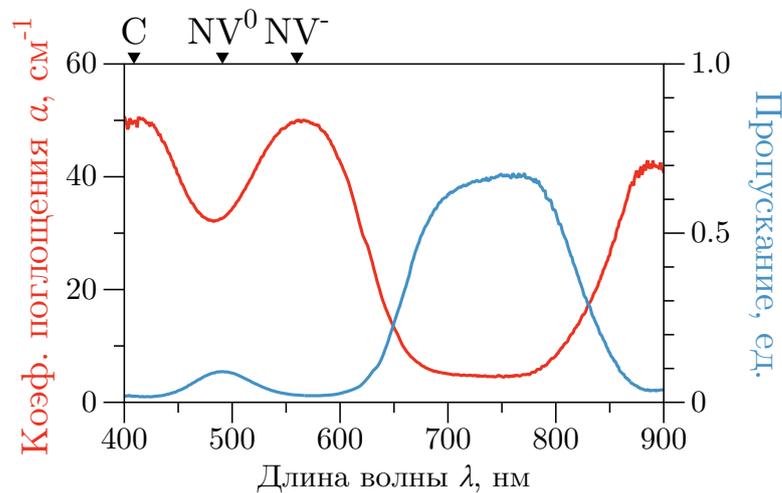


Рисунок 3.2 – Спектры поглощения и пропускания исходного синтетического алмаза

Изменение пиков поглощения, связанных с С- и NV-центрами, варьируется при разных уровнях энергии импульсов и временах экспозиции. На рисунке 3.3 представлены результаты в виде нормированного пропускания T/T_0 .

Из графика видно, что после лазерного облучения пропускание усиливается в диапазоне от 400 до 750 нм, особенно заметно на пиках поглощения, связанных с центрами С, NV^0 и NV^- . В частности, пропускание, связанное с С-центрами, изменяется незначительно при энергии импульса до 1.2 мкДж,

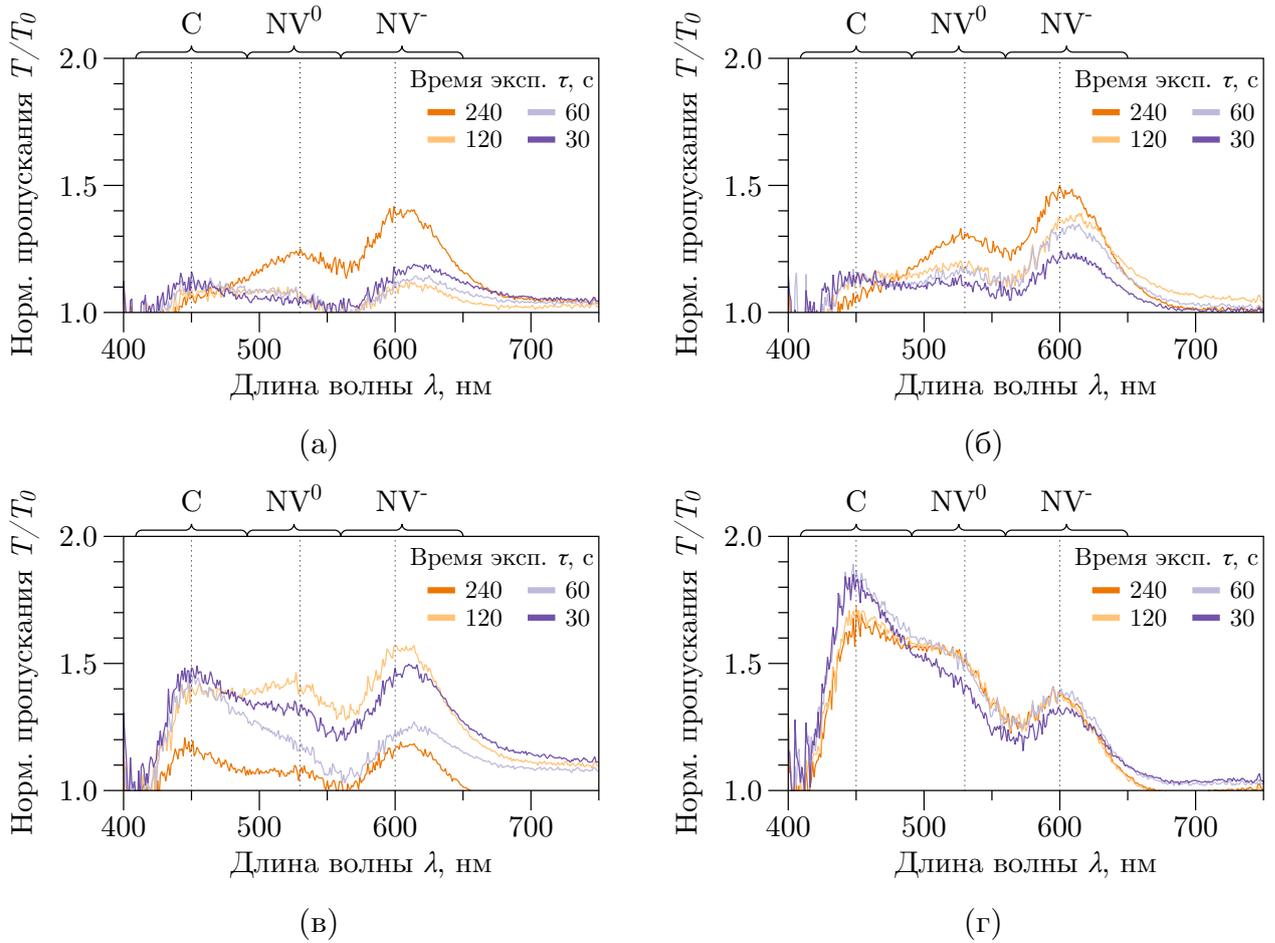


Рисунок 3.3 – Нормированные спектры пропускания микрометок, полученных в результате лазерного облучения при разных энергиях излучения (а) 0.6, (б) 0.8, (в) 1.2, (г) 1.6 мкДж и временах экспозиции

однако при 1.6 мкДж оно значительно увеличивается, достигая 80%. Для NV-центра изменение пропускания достигает насыщения уже при энергии импульса 0.8 мкДж (изменение до 50%), и его пропускание не сильно меняется при дальнейшем увеличении энергии импульса и времени экспозиции.

Стоит отметить, что реальный диапазон поглощения С-центра находится приблизительно в пределах от 270 до 448 нм. Но на нормированном спектре пропускания вблизи 400 нм не наблюдается значительных изменений, Это связано с тем, что недалеко от 400 нм находится фактический нижний предел диапазона измерений используемого спектрометра.

Для проведения количественного анализа фотоиндуцированных структурных трансформации оптических центров в зоне лазерного облучения необходимо установить соотношение между интегрированной по толщине d пропускной способностью T/T_0 и изменениями количества оптических центров $N_0 - N^*$ в локальной области D . Предполагается, что средний коэффициент поглощения после облучения изменяется с α_0 на α^* , где $\alpha^* \approx \alpha_0$. При прохождении света через неоднородный слой алмаза толщиной d имеется соотношение

$$\frac{T^*}{T_0} = \frac{T_0 e^{-\alpha^* D - \alpha_0 (d-D)}}{T_0 e^{-\alpha_0 d}} \approx 1 - (\alpha^* - \alpha_0) D = 1 + \sigma (N_0 - N^*) D, \quad (3.1)$$

где σ – сечение поглощения; N_0, N^* – количество оптических центров до и после облучения, тогда

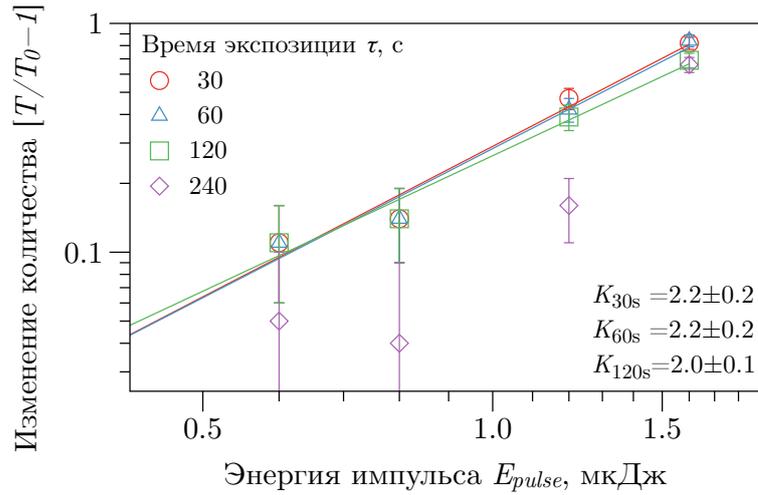
$$T/T_0 - 1 \propto (N_0 - N^*). \quad (3.2)$$

На графике (рисунок 3.4), построенном в двойной логарифмической шкале, показана зависимость изменения количества оптических центров $[T/T_0 - 1]$ от энергии импульса E_{pulse} . Из графика видно, что изменение количества оптических центров пропорционально квадрату энергии импульса

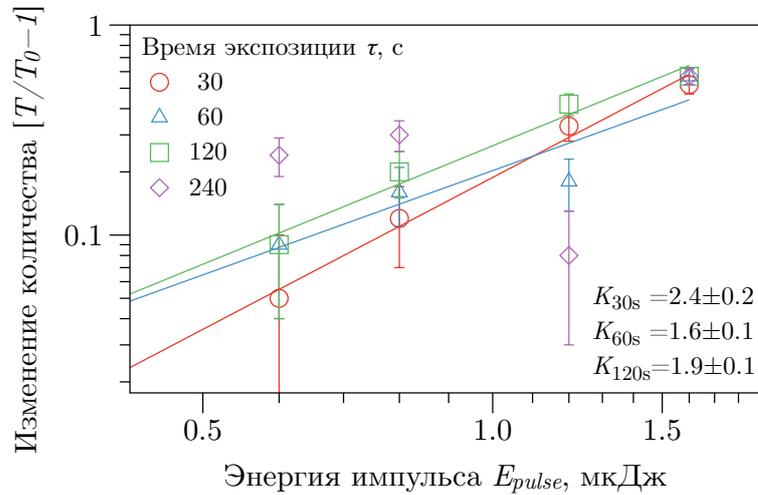
(за исключением аномальных изменений NV-центров при экспозиции 240 с и NV^- -центров при 1.6 мкДж, которые могут быть связаны с перезарядкой между NV-центрами).

Учитывая, что при данной длине волны 515 нм для возбуждения C-центров и NV^0 -центров требуется разное количество фотонов (для первых необходимо двухфотонное поглощения, для вторых – достаточно однофотонное поглощение, энергии ионизации составляют 3.77 и 2.16 эВ, соответственно [64]), можно сделать вывод о том, что структурные трансформации оптических центров не происходят непосредственно через их возбужденные состояния.

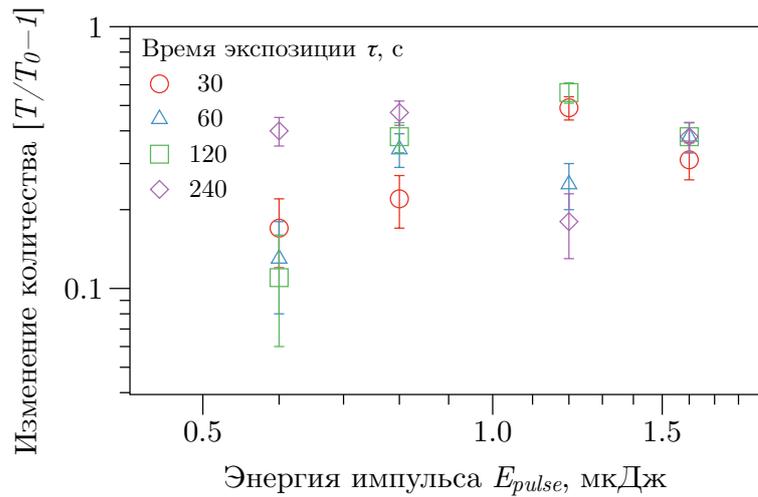
На рисунке 3.5 представлены зависимости изменения количества оптических центров $[T/T_0 - 1]$ от времени экспозиции τ . Эти кривые демонстрируют неявные тенденции: значения $[T/T_0 - 1]$ уменьшаются с увеличением экспозиции τ для C-центров, а для NV^0 -центров они лишь слегка увеличиваются при более высоких значениях τ . Для NV^- -центров соответствующие кривые варьируются немонотонно и по-разному в зависимости от экспозиции. В целом это означает, что продолжительная экспозиция ослабляет вызванное лазером снижение концентрации C-центров и усиливает такое снижение для NV-центров.



(а)

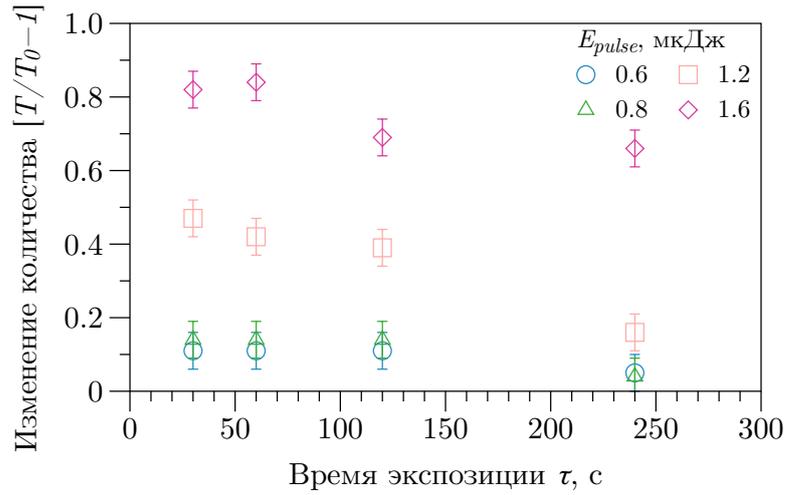


(б)

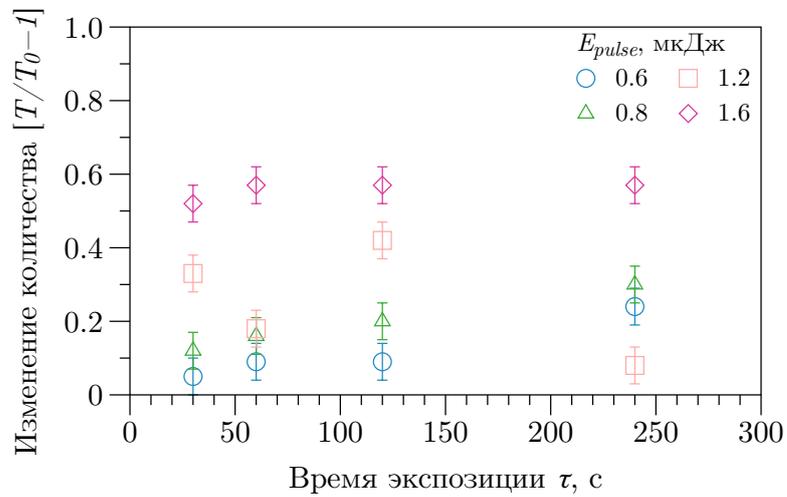


(в)

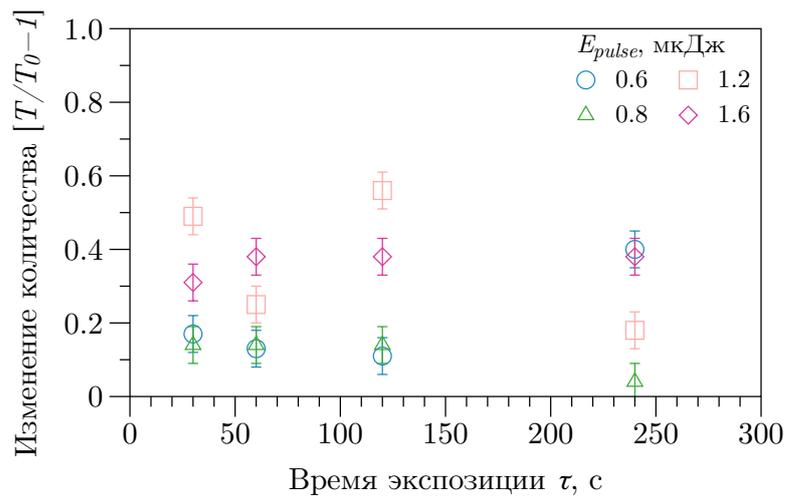
Рисунок 3.4 – Графики зависимости изменения количества (а) С-центров, (б) NV^0 -центров и (в) NV^- -центров от энергии импульса при разных временах экспозиции



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3.5 – Графики зависимости изменения количества (а) С-центров, (б) NV⁰-центров и (в) NV⁻-центров от времени экспозиции при разных энергиях импульса

3.2 Уменьшение ИК поглощения

Поглощение, связанное с С-центром, наблюдается также в однофоновной области спектра ИК-поглощения. Поскольку минимальный размер измеряемой площади нашего спектрометра-микроскопа составляет 20 мкм, что значительно превышает размеры микрометки, полученной в результате лазерного облучения (несколько микронов), была проведена лазерная обработка отдельной области алмаза размером 60×60 мкм. Для обеспечения непрерывного и равномерного облучения всей области скорость сканирования лазера была установлена таким образом, чтобы лазерные пятна плотно прилегли друг к другу, учитывая размер пятна и частоту повторения. Глубина фокусировки составляла примерно 240 мкм, скорректированная с учетом показателя преломления, энергия импульса – 0.8 мкДж, время экспозиции – 240 с, частота повторения – 100 кГц.

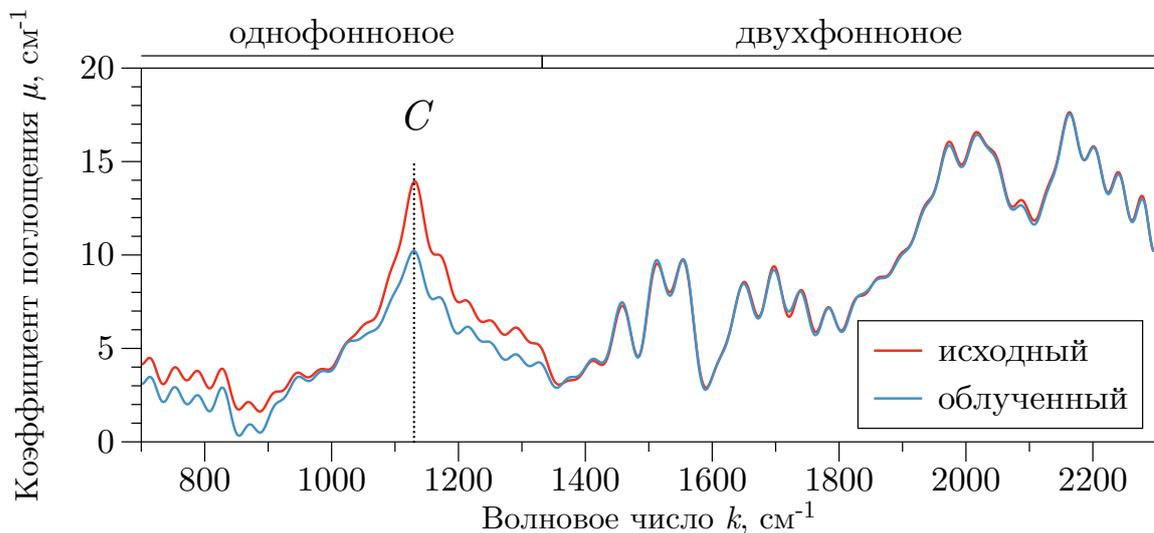


Рисунок 3.6 – Спектр ИК-поглощения исходного и облученного алмаза Ib-типа

На рисунке 3.6 представлен спектр ИК-поглощения исходного и облученного алмаза в диапазоне от 700 до 2300 см^{-1} при комнатной температуре. Как видно на рисунке, в спектре наблюдаются С-центр с пиком поглощения

при 1130 см^{-1} и коэффициентом поглощения $\mu_0 = 14 \text{ см}^{-1}$. Согласно методике в работах [106, 107], доля замещающих атомов азота [С] в исходном алмазе составляет $350 \pm 28 \text{ ppm}$.

Спектр облученного алмаза показывает существенное уменьшение поглощения С-центра на $\Delta\mu = 4 \text{ см}^{-1}$, что соответствует снижению концентрации на $100 \pm 8 \text{ ppm}$.

Для оценки локального изменения коэффициента поглощения необходимо учесть размер микротрека $D \approx 270 \text{ мкм}$ (см. рисунок 2.9). Согласно закону Бугера коэффициент поглощения μ в неоднородной среде толщиной d описывается как

$$\mu = \frac{1}{d} \int_0^d \mu(z) dz, \quad (3.3)$$

интегрируем уравнение по частям D и $(d - D)$, получаем коэффициент поглощения облученного алмаза

$$\mu' = \frac{1}{d} [\mu_D \cdot D + \mu_0 \cdot (d - D)]. \quad (3.4)$$

Из спектра ИК-поглощения облученного алмаза знаем $\mu' = 10 \text{ см}^{-1}$, тогда локальный коэффициент поглощения $\mu_D = 0.7 \text{ см}^{-1}$. По сравнению с начальным $\mu_0 = 14 \text{ см}^{-1}$ изменение составило 95%, что свидетельствует о почти полной конверсии С-центров в зоне облучения.

Таким образом, результат ИК-спектроскопии непосредственно указывает на значительное уменьшение количества исходных С-центров в процессе лазерного облучения, что согласуется с результатом спектрофотометрии.

3.3 Изменение спектров фотолюминесценции

Анализ результатов, полученных методами спектрофотометрии в УФ и видимой областях и ИК-спектроскопии, позволил сделать предварительный вывод о том, что фемтосекундное лазерное облучение приводит к обесцвечиванию красного синтетического алмаза. Причиной этого является значительное расхождение C- и NV-центров в алмазе. Однако продукты трансформации этих азотных центров не были обнаружены при помощи описанных методов. Существование таких продуктов будет выявлено в результате анализа данных, полученных с помощью сканирующего фотолюминесцентного микроскопа-спектрометра.

3.3.1 Возбуждение на длине волны 532 нм

На рисунке 3.7 представлены спектры ФЛ, снятые при разных глубинах при возбуждении непрерывным лазером с длиной волны 532 нм. Спектры были сняты в областях, подвергнутых облучению энергией 1.6 мкДж и экспозиции 240 с, так как при этом режиме изменения на спектрах оптического пропускания наиболее заметным (рисунок 3.3).

На спектрах явно наблюдаются характерные пики NV^- с широкой полосой фононного повторения. Поскольку линия КРС и пики NV^0 отсутствуют из-за наличия сильно поглощающего фильтра при измерении, нормировка спектров не проводилась. Интенсивности ФЛ постепенно снижаются при углублении в материал, как для облученного, так и для необлученного алмаза. Данная спектральная особенность позволяет сделать вывод о том, что пространственное распределение и концентрация оптических центров

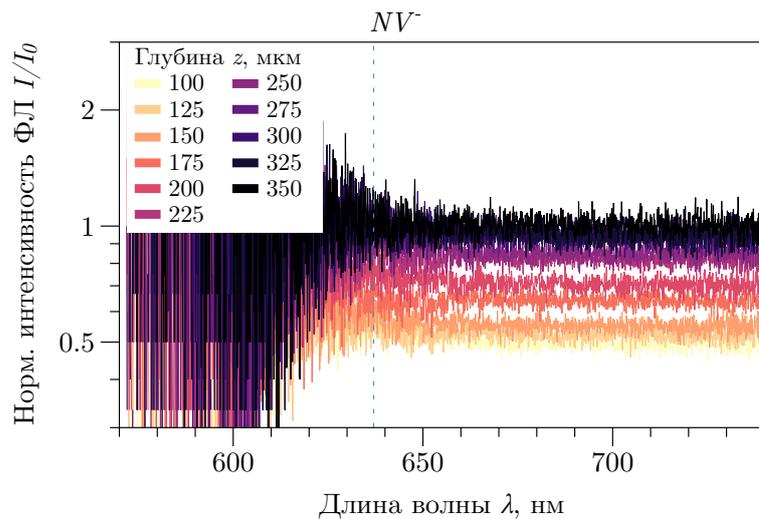
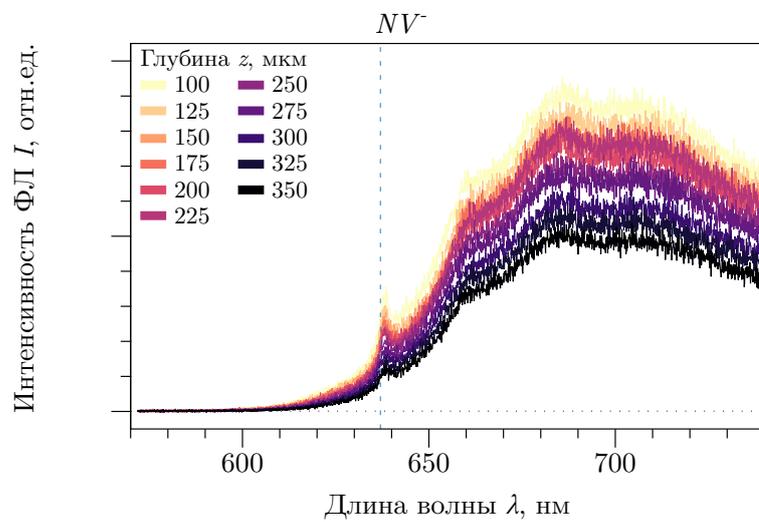
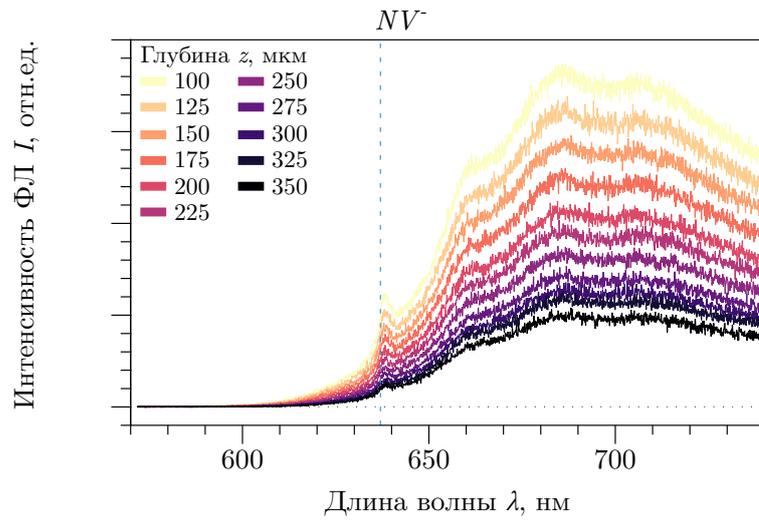


Рисунок 3.7 – Спектры ФЛ (а) исходного алмаза и (б) модифицированных микрометок, полученных в результате лазерного облучения при энергии импульса 1.6 мкДж в течение 240 с, и (в) их нормированные спектры, спектры были сняты на разных глубинах

в объеме алмаза могут быть неоднородными, и интенсивность ФЛ снижается из-за значительного оптического поглощения возбуждающего лазера при длине волны 532 нм (коэффициент поглощения около 40 см^{-1} , рисунок 3.2). На нормированных спектрах ФЛ высокий шум в диапазоне от 570 до 630 нм является результатом влияния обоих спектральных фонов и не несет информативного характера. В диапазоне от 630 до 740 нм нормированные спектры показывают постепенное увеличение интенсивности полос фоновое повторения NV^- центров с углублением внутрь алмаза от 100 мкм до 350 мкм.

3.3.2 Возбуждение на длине волны 405 нм

На рисунке 3.8 представлены ФЛ спектры, полученные при возбуждении непрерывным лазерным источником на длине волны 405 нм на глубине 200 мкм.

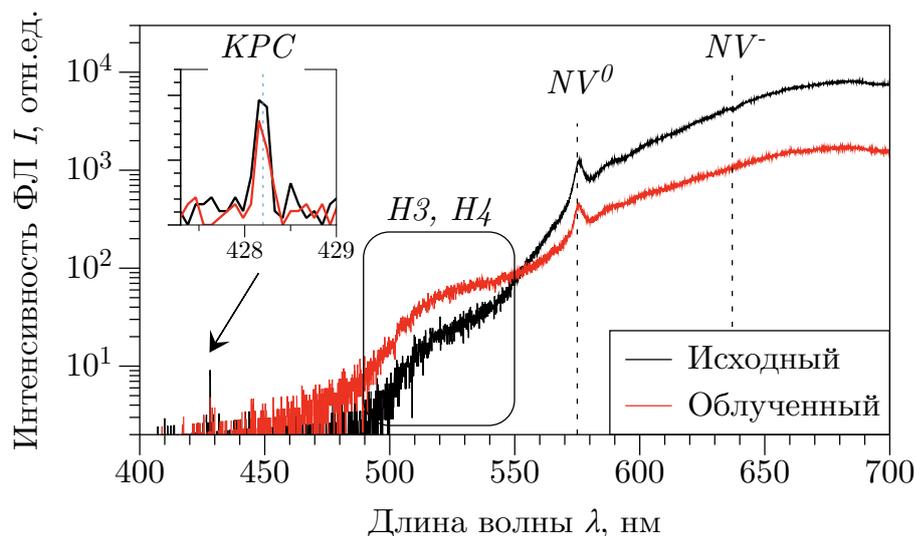


Рисунок 3.8 – Спектры ФЛ исходного алмаза и микрометки, облученной при энергии импульса 1.6 мкДж в течение 240 с, спектры были сняты на глубине 200 мкм

В сравнении с возбуждением на 532 нм, здесь в первую очередь обра-

щает на себя внимание ФЛ сигналы НЗ/Н4-центров в диапазоне от 500 до 540 нм и их полос фононных повторений. На спектрах также наблюдается сигнал от NV-центров.

Спектры, снятые на разных глубинах, обрабатываются нормировкой на интенсивность линии КРС, затем нормируются на спектры необлученного алмаза (рисунок 3.9). На нормированных спектрах легко обнаружить два основные спектральные части. Во-первых, наблюдается явное увеличение интенсивности ФЛ в сине-зеленом диапазоне, соответствующем полосам НЗ/Н4-центров. Во-вторых, после лазерной модификации интенсивности ФЛ NV^0 - и NV^- -центров снижаются в три или четыре раза при углублении от 100 до 200 мкм в алмазе, затем возрастают на дальнейшей глубине до 350 мкм.

На рисунке 3.10 показана зависимость изменения интенсивности ФЛ оптических центров НЗ/Н4, NV^0 , и NV^- от энергии импульсов. Как показана на рисунке, интенсивности ФЛ НЗ/Н4-центров увеличивается с увеличением энергии импульсов, но интенсивность ФЛ NV-центров снижается. Совместный анализ спектров поглощения и ИК-спектров позволяет сделать вывод, что под воздействием ультракоротких лазерных импульсов C- и NV-центры трансформируются в НЗ/Н4-центры.

Для анализа эффекта лазерной модификации на разных глубинах была построена зависимость интенсивности сигналов центров НЗ/Н4, NV^0 , и NV^- от глубины в алмазе z . Результаты представлены на рисунке 3.11.

На рисунке видно, что в области от поверхности до глубины 300 мкм наблюдается увеличение содержания НЗ/Н4 центров и одновременное снижение концентрации NV-центров. Особенно заметно увеличение сигнала НЗ/Н4 на глубине примерно 200 мкм, где условно находится геометрический фокус (240 мкм по расчету). Интенсивность ФЛ НЗ/Н4-центров претерпевает более шестикратное увеличение, при этом интенсивность ФЛ NV-центров уменьшилась почти наполовину.

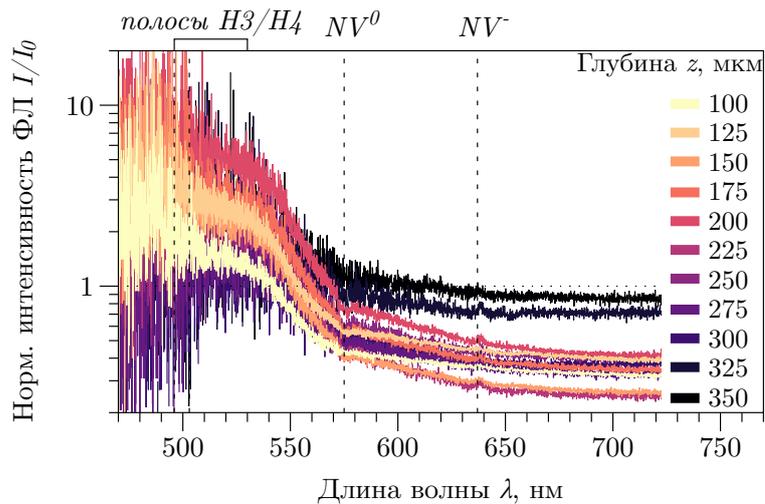
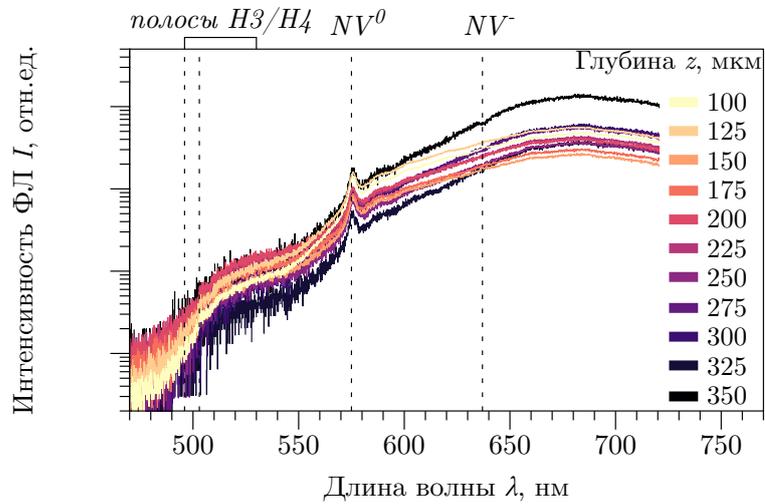
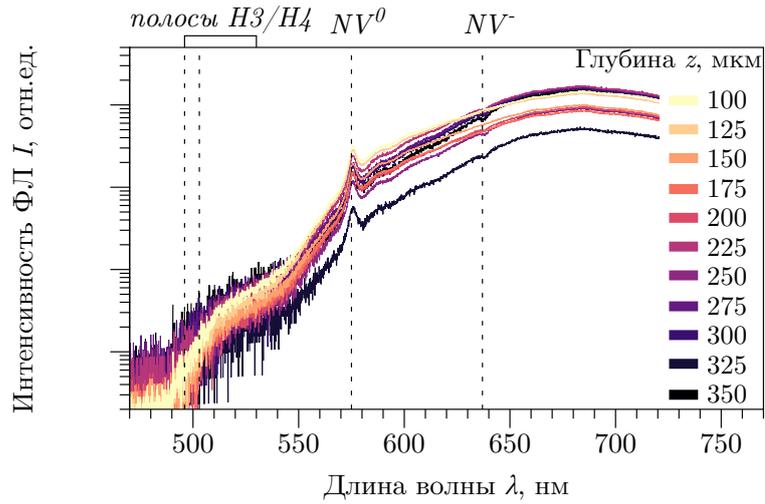


Рисунок 3.9 – Спектры ФЛ (а) исходного алмаза и (б) модифицированных микрометок, полученных в результате лазерного облучения при энергии импульса 1.6 мкДж в течение 240 с, и (в) их нормированные спектры, спектры были сняты на разных глубинах

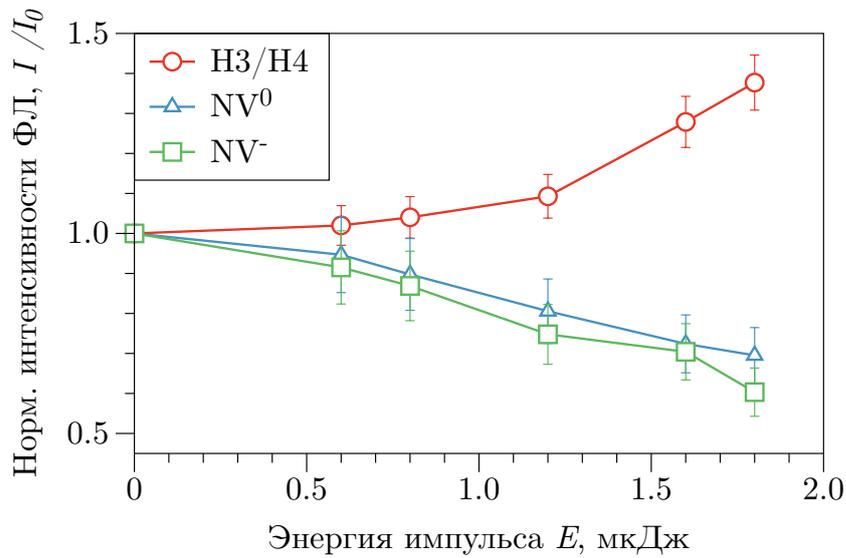


Рисунок 3.10 – Нормированные интенсивности ФЛ оптических центров в микрометках, полученных в результате лазерного облучения в течение 240 с, в зависимости от энергии импульса, спектры были сняты на глубине 200 мкм

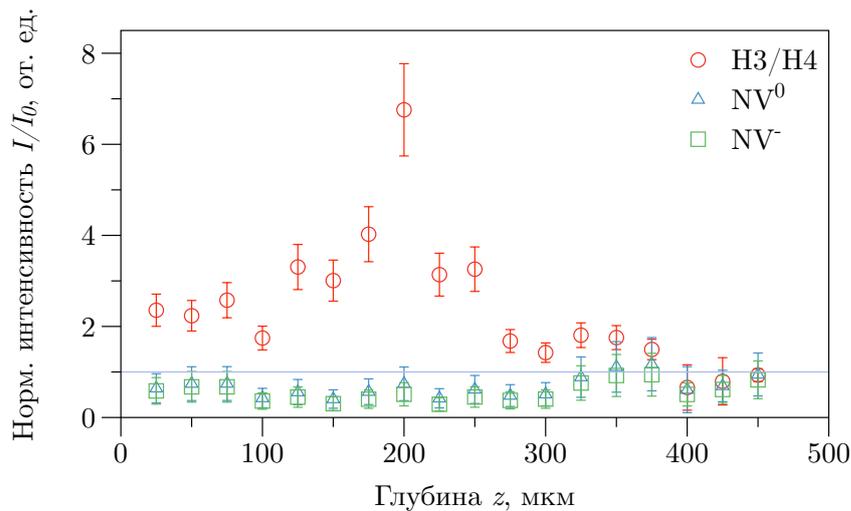


Рисунок 3.11 – Нормированные интенсивности ФЛ оптических центров в микрометках, полученных в результате лазерного облучения при энергии 1.6 мкДж в течение 240 с, в зависимости от глубины

Для оценки интенсивность света в сильно поглощающей алмазе на глубине z можно использовать уравнению [108]:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \left[1 + \frac{\beta}{\alpha} I_0 (1 - e^{-\alpha z}) \right]^{-1}. \quad (3.5)$$

В нашем алмазе коэффициент линейного поглощения на длине волны 515 нм

составляет $\alpha = 40 \text{ см}^{-1}$ (см. рисунок 3.2), коэффициент двухфотонного поглощения резонансного уровня С-центра составляет $\beta = 10 \text{ см/ТВт}$ (Частное сообщение в ЛЛНБ ОКРФ ФИАН, 2024). При этом радиус пятна на поверхности алмаза составляет 4.3 мкм (0.25NA) и интенсивность составляет 9.2 ТВт/см^2 , следовательно, интенсивность лазерного излучения в фокальной области оценивается не более, чем 1.5 ТВт/см^2 .

Помимо снижения интенсивности ФЛ от глубины, наблюдается также снижение интенсивности линий КРС с углублением в алмаз от поглощения алмазом возбуждающего лазера длиной волны 405 нм (рисунок 3.12). Интенсивность КРС схожа как в необработанных, так и в облученных областях, при этом полуширина линии КРС составляет около 12 см^{-1} . Данная схожесть указывает на отсутствие структурных повреждений углеродной решетки.

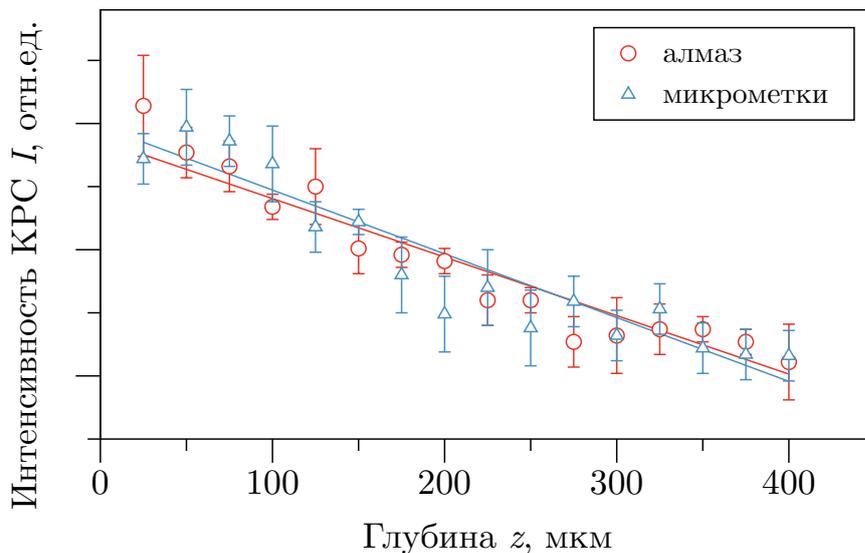


Рисунок 3.12 – Зависимость интенсивности линии КРС в исходном алмазе и микрометках, полученных в результате лазерного облучения при энергии 1.6 мкДж в течение 240 с , в зависимости от глубины

3.4 Обсуждение результатов

Основные результаты исследования модификации синтетического алмаза Ib-типа при использовании УКИ (515 нм, 0.3 пс) можно изложить следующим образом:

1. Визуальное обесцвечивание алмаза

После лазерной обработки наблюдалось визуальное изменение окраски алмаза (рисунок 3.1) из-за снижения поглощения в видимом диапазоне от 420 до 700 нм (рисунок 3.3);

2. Усиленное пропускания от энергии и времени облучения

Изменение коэффициента пропускания в видимом спектре, вызванное облучением УКИ с длиной волны 515 нм, зависит от энергии импульса и времени экспозиции. На нормированных спектрах пропускания можно выделить три пика усиленного пропускания / сниженного поглощения, связанные с оптическими центрами (рисунок 3.3). Учитывая стоковское смещение, вызванное возбуждением фононов, эти пики ассоциированы с соответствующими оптическими центрами C-, NV^0 - и NV^- .

Изменение количества C-, NV^0 - и NV^- -центров увеличивается с увеличением энергии импульса (рисунок 3.4). Однако для NV^- -центров изменение количества снижается при энергии импульса 1.6 мкДж.

С увеличением времени экспозиции наблюдается незначительное снижение изменения количества для C-центра (рисунок 3.5), в то время как для NV^0 - и NV^- -центров наблюдаются немонотонные изменения.

3. Снижение концентрации C-центров

Анализ спектров ИК-поглощения показал снижение интенсивности пика поглощения С-центра (рисунок 3.6) после лазерной обработки, среднее содержание С-центров уменьшилось на 90 ppm. При пересчете из усредненного по толщине изменения пропускания на локальное изменение с учетом размера микротреков получается, что в модифицированной области произошла полная конверсия С-центров.

4. Образование НЗ/Н4 в области лазерного облучения.

При возбуждении на длине волны 405 нм наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ центров NV^0 и NV^- в зависимости от увеличения энергии лазерных импульсов (рисунок 3.10). Из анализа нормированных ФЛ спектров, представленных на рисунке 3.11, можно сделать вывод о повышении концентрации НЗ/Н4-центров вблизи геометрического фокуса на глубине 240 мкм. В частности, на глубине около 200 мкм наблюдается значительное увеличение сигнала НЗ/Н4, что свидетельствует о наиболее сильном модифицирующем воздействии в этой области. При этом количество NV-центров уменьшается почти вдвое.

5. Отсутствие повреждения кристаллической структуры

Уменьшение интенсивности линии КРС при 428 нм по глубине одинаково (рисунок 3.12), как для необлученного, так и для облученного алмаза, указывая на отсутствие значительного повреждения углеродных решеток лазерным излучением;

Из анализа вышеупомянутых экспериментальных результатов, исходя из предположения, что в наших образцах алмаза наблюдались только изменения в центрах С, NV и НЗ (не принимая во внимание маловероятное образование высокоагрегированного Н4-центра), можно сделать следующие выводы:

1. С- и NV-центры трансформируются в НЗ-центры

В результате ФЛ анализа было обнаружено увеличение концентрации НЗ-центров, сопровождающееся уменьшением количества NV-центров. Известно, что для образования каждого НЗ-центра требуется участие двух атомов азота. Учитывая, что в анализе ИК-поглощения наблюдалось уменьшение количества С-центров, источником азота для формирования центров НЗ могут быть только С- и NV-центры.

2. Трансформация оптических центров не обусловлена их возбужденным состоянием

Известно, что при данном условии для возбуждения С-центра требуется двухфотонное поглощение, а для NV-центра — однофотонное. Однако на рисунке 3.4 видно, что расход количества как для С-, так и для NV-центров имеет квадратичную зависимость от энергии импульса. Это указывает на то, что возбужденное состояние самого центра не является причиной их трансформации, трансформации центров обусловлены другим общим фактором.

3. IV-пары образуются в результате многофотонной каскадной ионизации через С-центры и последующей автолокализации электронов/дырок

Фотогенерируемые IV-пары являются затравочными дефектами для трансформации оптических центров, их известным источником является процесс автолокализации горячих электронов в зоне проводимости (дырок – в валентной зоне) [109, 110]. В исследуемом алмазе Ib-типа при облучении УКИ электроны возбуждаются в зону проводимости по двум возможным путям: первый – межзонное 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» из валентной зоны в зону проводимости (энергия дефектного уровня $E_C = E_{ВЗ} + 3.77$ эВ). При этом параметры Келдыша γ для этих процессов оцениваются по уравнению 1.24 и равны 1.0 и 0.5, соответственно.

Из вышесказанного следует, что 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 лазерного излучения 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 IV-пар согласно уравнениями:

1. $C_s \xrightarrow{h\nu} C_i(I) + V,$
2. $V + N_s(C) \longrightarrow NV,$
3. $NV + N_s(C) \longrightarrow NVN(НЗ),$

где нижний индекс s и i обозначают атом замещения и внедрения, соответственно. Данные процессы агрегации могут сопровождаться промежуточными этапами, включающими генерацию междуузельных атомов азота $N_i(H1a)$ [7, 111]:

1. $N_s(C) + C_i(I) \longrightarrow N_i(H1a) + C_s,$
2. $N_i(H1a) + NV \longrightarrow NN(A),$
3. $N_i(H1a) + V \longrightarrow N_s(C).$

При этом количество разрушенных NV-центров больше количества созданных, и вакансии полностью расходуются.

В подтверждение этого, известно, что в облученных алмазах I-типа отжиг при 500°C приводит к увеличению интенсивности линии H3-центра [112]. Стоит отметить, что некоторые из протекающих реакции находятся в динамической равновесии, этот обратимый характер не только относится к агрегации мелких центров в более крупные, но и для дизагрегации крупных в более мелкие центры. Например, H3-центры при температуре 1200°C и давлении 50 кБар расщепляются в NV-центры [113].

3.5 Заключение к третьей главе

В заключение, НРНТ синтетический алмаз Ib-типа, обработанный электронным облучением с энергией 3 МэВ и плотностью электронов $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и последующим отжигом при 1200°C и атмосферном давлении до красного цвета, при облучении сильно фокусированным лазером (515 нм, 300 фс) в объеме, в зависимости от энергии импульса и времени экспозиции показывает обесцвечивание окраски. Результаты ИК-спектроскопии и спектрофотометрии в УФ и видимой областях показали, что в облученных областях произошло снижение содержания C-, NV^0 - и NV^- -центров. Результаты сканирующей конфокальной ФЛ спектроскопии при комнатной температуре показывает, что изменение содержания центров NV^0 , NV^- и H3 зависит от параметров лазерного облучения. Эти результаты непосредственно указывает на процессы агрегации из C- и NV-центров в H3 центры под воздействием IV-пар, генерируемые в результате межзонного фотовозбуждения электрон-дырочной плазмы через двухфотонный промежуточный резонанс C-центра и последующей автолокализации горячих электронов.

Глава 4. Лазерная модификация в природном алмазе

В отличие от синтетического алмаза, химический состав которого можно контролировать в процессе выращивания, в большинстве природных алмазов содержится значительное количество азотных примесей. Азотные дефекты в природных алмазах объединяются в более сложные кластерные структуры в результате длительного естественного отжига в земной коре, наиболее распространенными типами из них являются А, В1, В2, N3, N2, N3 и N4 [7].

Несмотря на то, что уже разработана коммерческая технология для создания QR-кодов в ювелирных изделиях на основании лазерной модификации оптических центров [22, 114], механизмы, лежащие в основе этих процессов, до сих пор недостаточно изучены. Содержание азота в таких алмазах может достигать 0.3% (3000 ppm), что в миллионы и даже миллиарды раз превышает содержание азота в синтетических алмазах, исследованных в других работах. Сложные взаимодействия и потенциальные механизмы, возникающие при такой высокой концентрации азота в локальных областях под воздействием лазерного излучения, составляют основу актуальности и новизны данного исследования.

4.1 Поглощение в УФ и видимой областях

На рисунке 4.1 представлен спектр поглощения природного алмаза, полученный с помощью спектрофотометра в УФ и видимой областях. Помимо интенсивного собственного поглощения в ультрафиолетовом диапазоне (менее 225 нм, коэффициент поглощения до 100 см^{-1}), наблюдается поглощение в зелено-красной области (в диапазоне от 500 до 700 нм) и в ультрафиолетовой области (ниже 400 нм), которое может быть связано с различными вкладками центров $N3$, NV^0 , NV^- , $GR1$ и $ND1$, как отмечены на рисунке [17, 112].

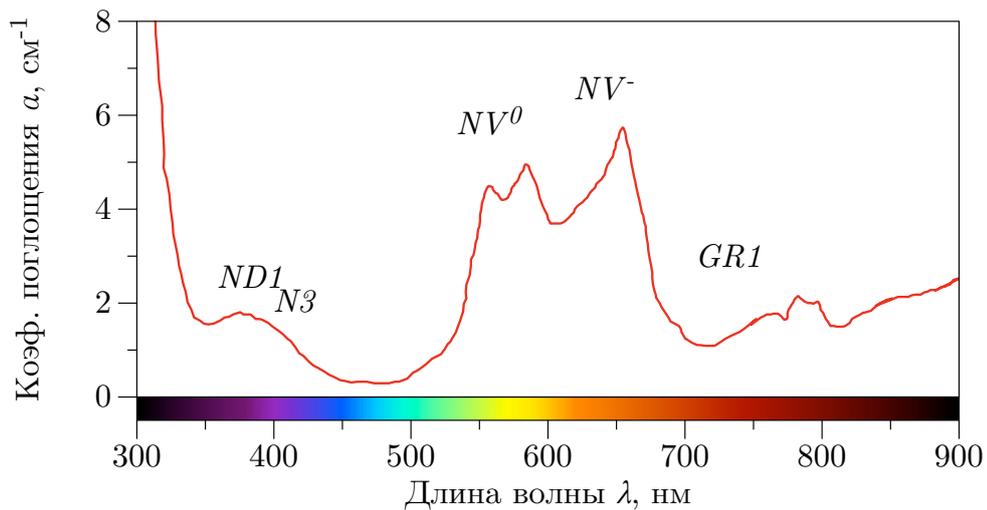


Рисунок 4.1 – Спектр поглощения в УФ и видимой областях природного алмаза IaAB-типа

К сожалению, для обеспечения целостности образца природный алмаз не подвергался обработке резкой или шлифовкой, что не позволило провести измерения спектра поглощения в облученных областях с использованием микроскопа-спектрофотометра.

4.2 Поглощение в ИК области

На рисунке 4.2 показан спектр ИК-поглощения алмаза, на котором четко видны интенсивные пики поглощения А- и В1-центров. На основе литературных данных [8, 32] можно оценить концентрацию дефектов $[A] = 437 \pm 27$ ppm, $[B1] = 630 \pm 72$ ppm.

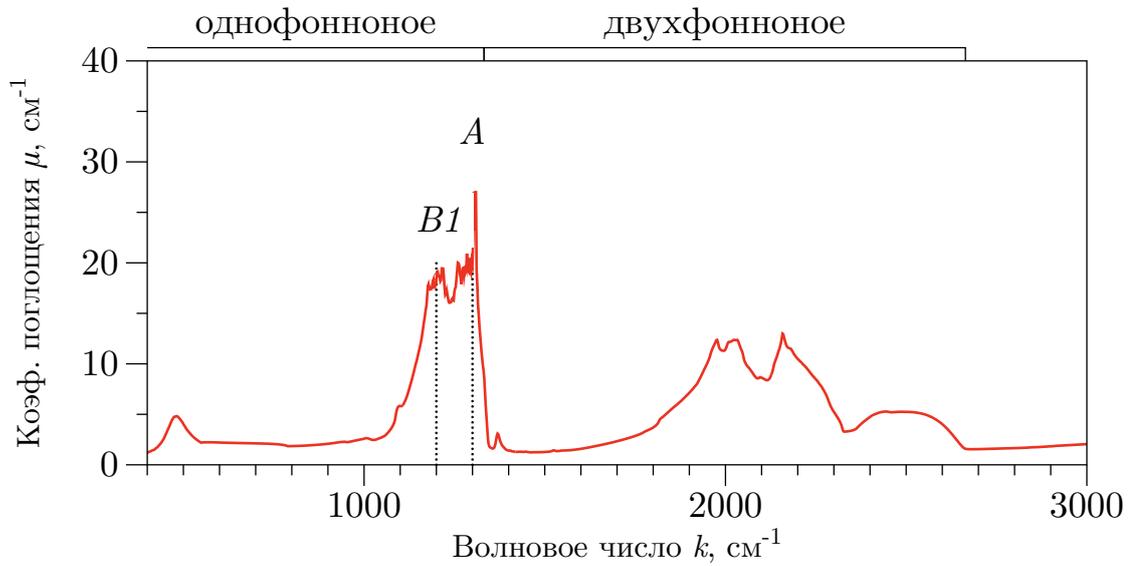


Рисунок 4.2 – Спектр ИК-поглощения природного алмаза IaAB-типа

Спектры ИК-поглощения в облученных областях не были измерены.

4.3 Изменение спектров фотолюминесценции

Как известно, фотолюминесценция обладает высокой чувствительностью к оптическим центрам. В данном разделе мы продолжим использовать этот метод для исследования оптических центров, которые не проявляют явных особенностей в спектре поглощения.

4.3.1 Возбуждение на длине волны 532 нм при комнатной температуре

На рисунке 4.3 представлен спектр ФЛ исходного алмаза и модифицированных микрометок, полученных в результате лазерного облучения при разных энергиях импульса в течение 240 с, спектры были сняты на разных глубинах с использованием возбуждающего лазера на длине волны 532 нм.

В спектрах необлученного алмаза наблюдаются хорошо выраженные сигналы КРС первого и второго порядка на длинах волн 573 нм и 620 нм, соответственно. Также присутствуют интенсивная БФЛ NV^0 -центра, но отсутствуют линии NV^- -центра, причем эти характеристики практически не изменяются по глубине в диапазоне от поверхности до 490 мкм в алмазе (за исключением сигнала вакансий GR1, наблюдаемого в приповерхностном слое). Эти сигналы постепенно ослабевают с увеличением глубины детектирования и исчезают на фоне шума. Эти наблюдения позволяют сделать вывод о том, что распределение типов и концентрации оптических центров в необлученном алмазе относительно равномерно (за исключением поверхностного слоя вакансий).

В спектрах микрометок, полученных в результате лазерного облучения, наблюдается постепенное усиление ФЛ сигнала NV -центров при уве-

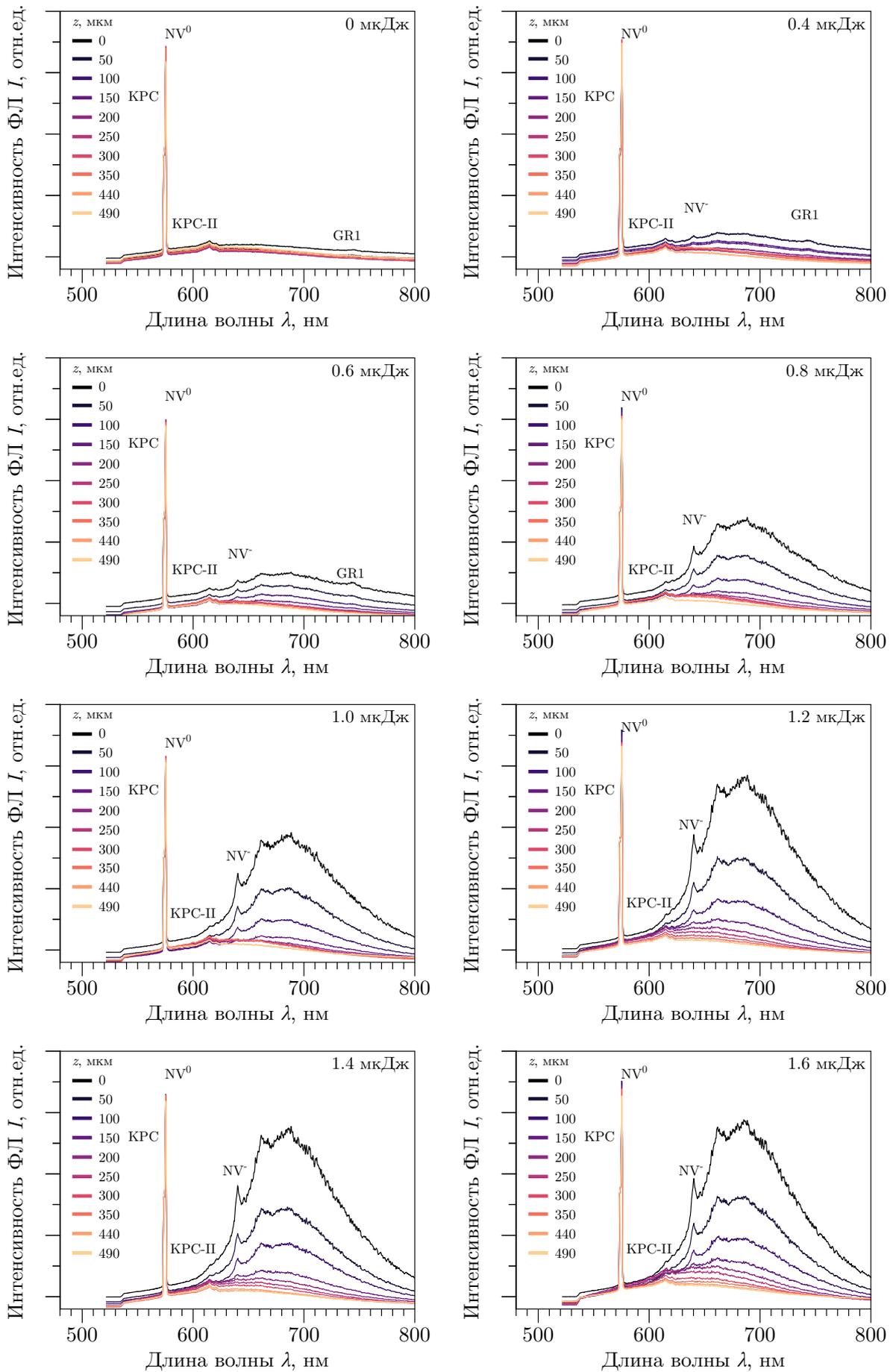


Рисунок 4.3 – Спектры ФЛ исходного алмаза (0 мкДж) и модифицированных микрометок, полученных в результате лазерного облучения при разных энергиях импульса в течение 240 с, спектры были сняты на разных глубинах

личении энергии импульса от 0.4 до 1.6 мкДж.

На рисунке 4.4 представлена зависимость интенсивности ФЛ NV^- -центров (измеренной при 685 нм), от энергии импульса на разных глубинах. На рисунке видно, что интенсивности ФЛ NV^- -центров на поверхности выше, чем в более глубоких областях. Когда энергия импульса превышает 0.5 мкДж, количество фотогенерируемых NV^- -центров значительно увеличивается. Это увеличение эффективности генерации постепенно уменьшается с увеличением глубины и почти полностью исчезает на глубине 150 мкм. Значительное отклонение от геометрического фокуса на 360 мкм свидетельствует о сильном нелинейном поглощении или процессе самофокусировки в алмазе. В подтверждение этого, эффект самофокусировки в аналогичном алмазе при схожих энергиях тоже наблюдался в работе [115].

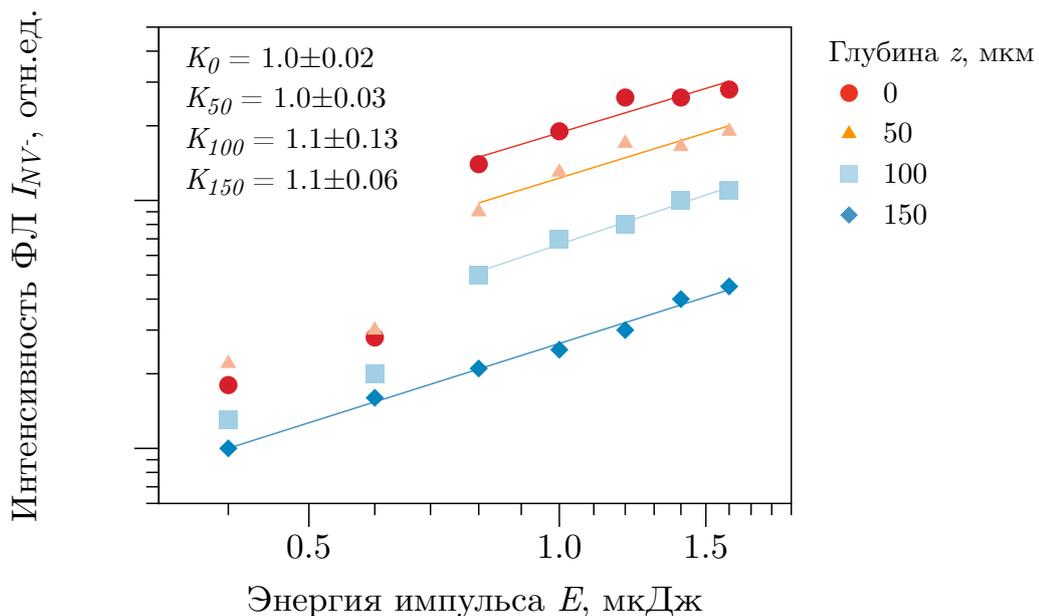


Рисунок 4.4 – Зависимости интенсивностей ФЛ NV^- на разных глубинах в микрометках, полученных в результате лазерного облучения в течение 240 с, в зависимости от энергии импульса

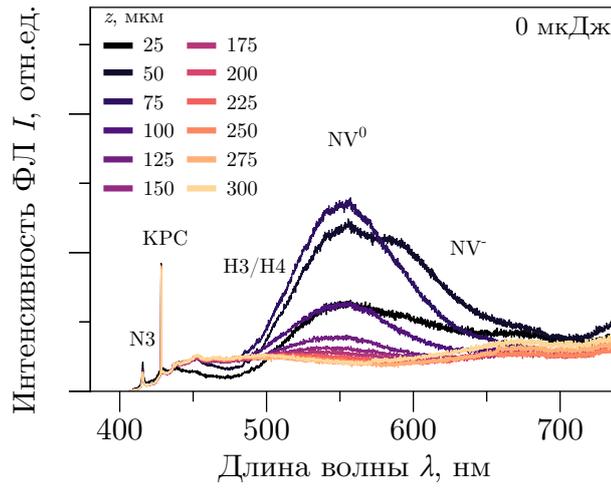
4.3.2 Возбуждение на длине волны 405 нм при комнатной температуре

На рисунке 4.5 представлены спектры ФЛ необлученного алмаза и микрометок, полученных в результате лазерного облучения при энергией импульса 1.6 мкДж и времени экспозиции 240 с, и их нормированные спектры для наглядного отображения относительных изменений интенсивностей ФЛ. Измерения проводились на разных глубинах образца. Интенсивности исходных спектров была нормированы на интенсивность линии КРС.

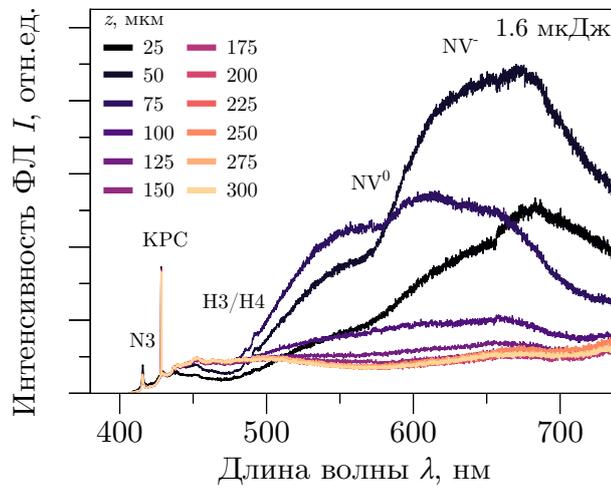
В сравнении со спектрами ФЛ, возбуждаемыми на длине волны 532 нм, на рисунке 4.5 наблюдаются значительные различия в спектрах необлученного и облученных микрометок алмаза как в пространственном распределении, так и в спектральном составе. Помимо NV^0 - и NV^- -центров, в спектре также присутствуют N3-центры и N3/N4-центры, что согласуется с полученными спектрами поглощения (рисунок 4.1).

Нормированные спектры (рисунок 4.5в) демонстрируют зависимость изменения интенсивностей ФЛ от глубины. В частности, с увеличением глубины интенсивность ФЛ постепенно уменьшается и после 100 мкм практически сливается с фоновым сигналом. Изменения интенсивностей ФЛ этих центров представлены на рисунке 4.6. Наиболее сильное изменение наблюдается на глубине 50 мкм, что сильно отличается от положения геометрического фокуса (360 мкм по расчету). Это отклонение указывает на появление в алмазе эффекта самофокусировки.

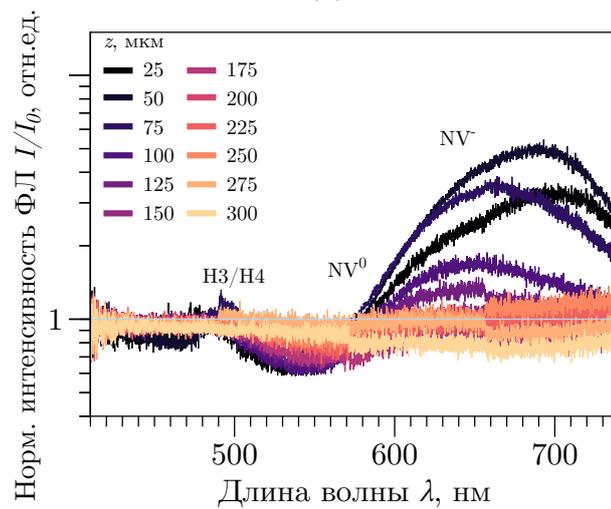
Для подтверждения полученных результатов был проведен анализ спектров ФЛ микрометок, облученных импульсами различной энергии на глубине 50 мкм, где произошла наиболее сильная модификация, спектры были нормированы на интенсивности КРС и представлены на рисунке 4.7. Как показано на рисунке, спектры проводят себе немонотонно в зависимости от энергии импульсов: при энергии ниже 0.5 мкДж интенсивности ФЛ



(а)



(б)



(в)

Рисунок 4.5 – Спектры ФЛ (а) исходного алмаза и (б) модифицированной микрометки, полученной в результате лазерного облучения при энергии импульса 1.6 мкДж в течение 240 с, и (в) их нормированные спектры, спектры были сняты на разных глубинах

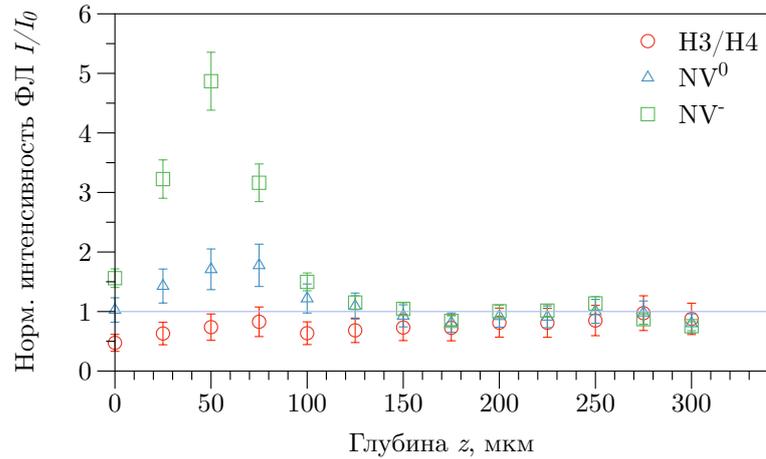


Рисунок 4.6 – Изменения интенсивностей ФЛ оптических центров в областях микрометок, полученных в результате лазерного облучения при энергии 1.6 мкДж в течение 240 с, в зависимости от глубины

НЗ/Н4-центров увеличивались, а интенсивности ФЛ NV^0 - и NV^- -центров почти не изменились. При энергии выше 0.5 мкДж, интенсивности ФЛ НЗ/Н4-центров сильно уменьшались, в то время интенсивности ФЛ NV^0 - и NV^- -центров сильно увеличивались. Для удобства количественного анализа, на рисунке 4.8 представлена зависимости изменений интенсивности ФЛ этих оптических центров, определенных при их положениях БФЛ, от энергии импульса.

Рисунок 4.8 показывает явную зависимость между изменениям интенсивностей ФЛ оптических центров и энергией импульса. В частности, по сравнению с исходным состоянием алмаза, ниже определенного порогового значения E_{th} интенсивность ФЛ НЗ/Н4-центра увеличивается. Когда энергия импульса превышает E_{th} , их интенсивность снижается, причем это снижение замедляется после достижения энергии 1.2 мкДж. В то же время, общая тенденция изменения сигнала NV^0 - и NV^- -центров заключается в увеличении с ростом энергии импульсов.

Эти результаты указывают на механизм трансформации НЗ/Н4-центров: лазерные импульсы с низкой энергией до пороговой энергии E_{th} приводят к созданию НЗ/Н4-центров, подобно процессам агрегации в случае синте-

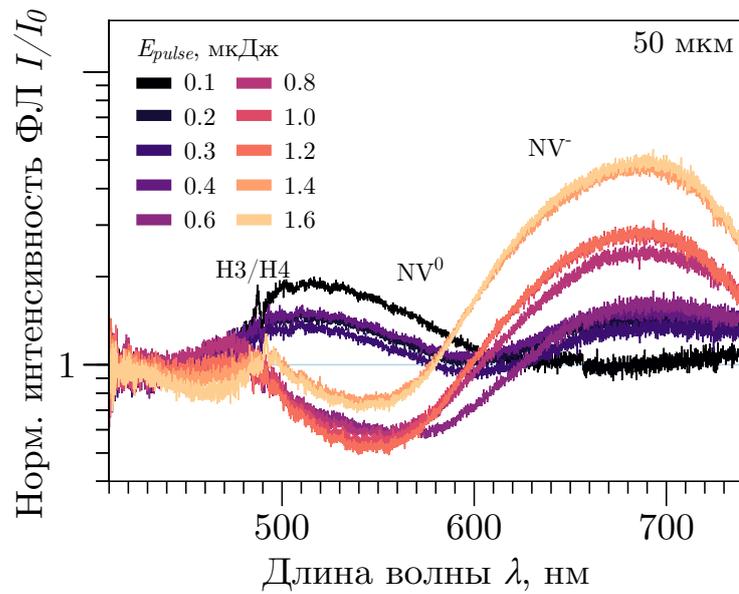


Рисунок 4.7 – Нормированные спектры ФЛ микрометок, полученных в результате лазерного облучения при энергии импульса от 0.1 до 1.6 мкДж в течение 240 с, спектры сняты на глубине 50 мкм

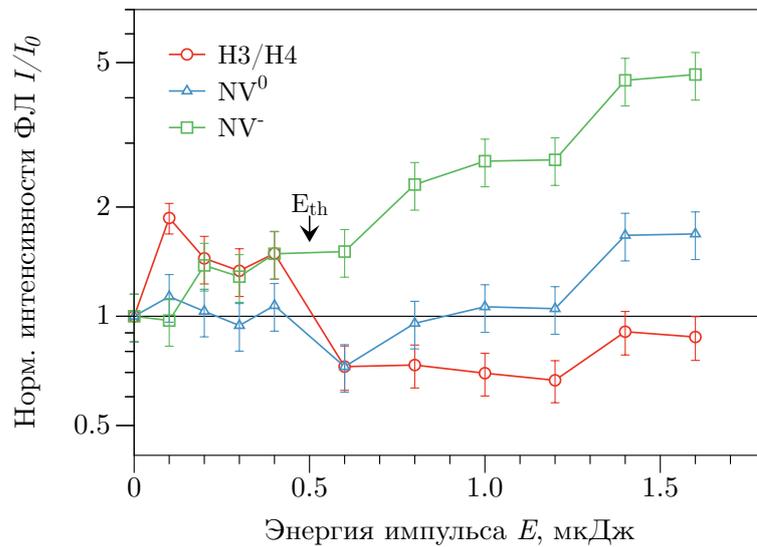
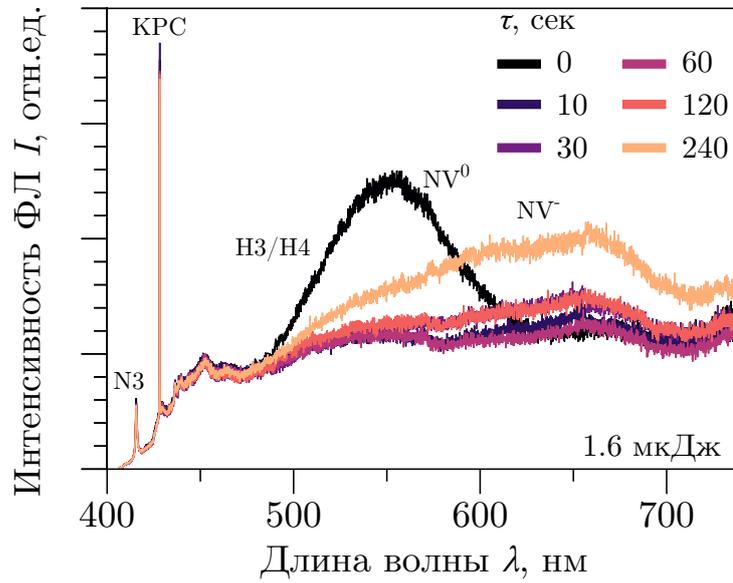


Рисунок 4.8 – Нормированные интенсивности ФЛ оптических центров в микрометках, полученных в результате лазерного облучения в течение 240 с, в зависимости от энергии импульса, спектры были сняты на глубине 50 мкм

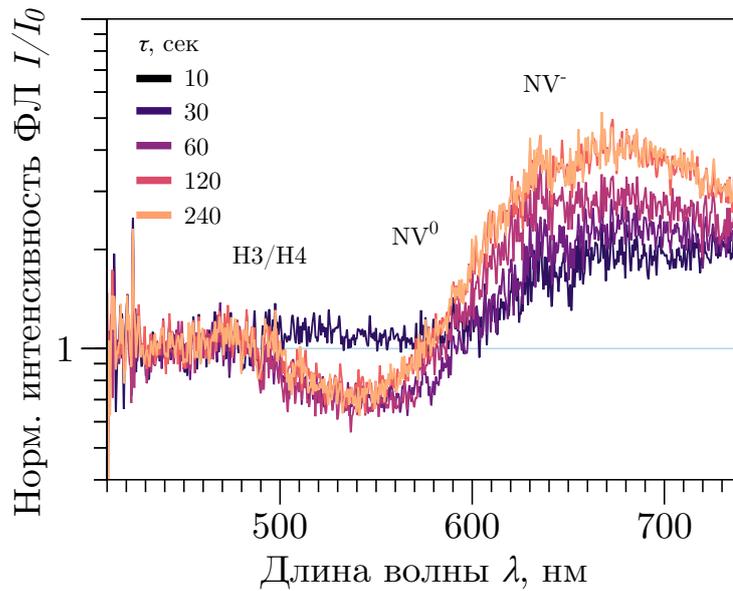
тического алмаза. Тогда как при облучении более мощными импульсами с энергией выше этого порога приводит к их разрушению и одновременному созданию NV-центров. Интенсивность, соответствующая пороговому значению энергии $E_{th} = 0.5$ мкДж по геометрической фокусировке без учета нелинейных потерь, около 18 ТВт/см² (радиус пятна на уровне $1/e$ интенсивности составляет 1.7 мкм, $NA=0.25$).

Для анализа зависимости трансформации оптических центров от времени экспозиции лазерных импульсов, на рисунке 4.9 представлены спектры ФЛ исходного алмаза ($\tau = 0$ сек) и микрометок, полученных в результате лазерного облучения при энергии импульса 1.6 мкДж и разных временах экспозиции, также их нормированные спектры, интенсивности спектров была нормированы на интенсивности линии КРС. Нормированные спектры ФЛ демонстрируют снижение количества центров НЗ/Н4 и увеличение количества центров NV.

Для более наглядного представления на рисунке 4.10 показаны зависимости нормированной ФЛ интенсивности, характеризующей различные оптические центры, от длительности экспозиции лазерных импульсов. При времени экспозиции 10 секунд количество НЗ/Н4-центров практически не изменяется, тогда как начинается генерация NV-центров, количество которых удваивается. В диапазоне времени экспозиции от 30 до 240 секунд наблюдается снижение количества центров НЗ/Н4 на 30% , в то время как количество NV-центров постепенно увеличивается, достигая трехкратного значения при 120 секундах и не демонстрируя дальнейшего роста при увеличении времени до 240 секунд, что свидетельствует о насыщении. Явление насыщения после 120 секунд экспозиции наблюдается для всех представленных оптических центров. Это указывает на то, что 120 -секундная экспозиция достаточна для максимальной модификации оптических центров при заданных параметрах лазера.



(a)



(б)

Рисунок 4.9 – Спектры ФЛ (а) исходного алмаза и модифицированных микрометок, полученных в результате лазерного облучения при энергии импульса 1.6 мкДж и разных временах экспозиции, и (б) их нормированные спектры, спектры были сняты на глубине 50 мкм

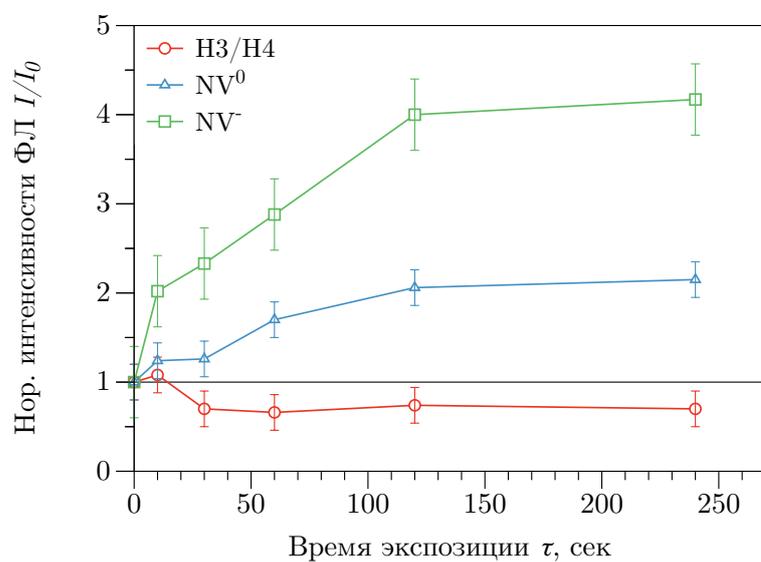


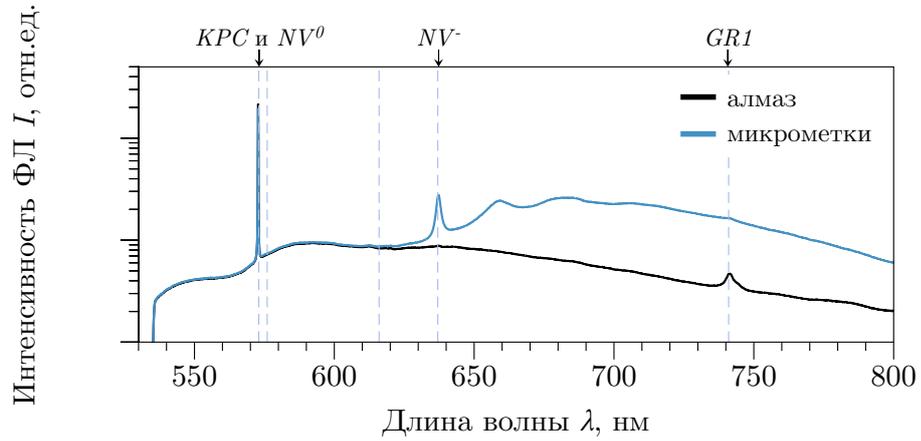
Рисунок 4.10 – Изменения интенсивностей ФЛ оптических центров микрометок, полученных в результате лазерного облучения при энергии импульса 1.6 мкДж, в зависимости от время экспозиции, на глубине 50 мкм

4.3.3 Возбуждение на длинах волн 532 и 405 нм при температуре -120°C

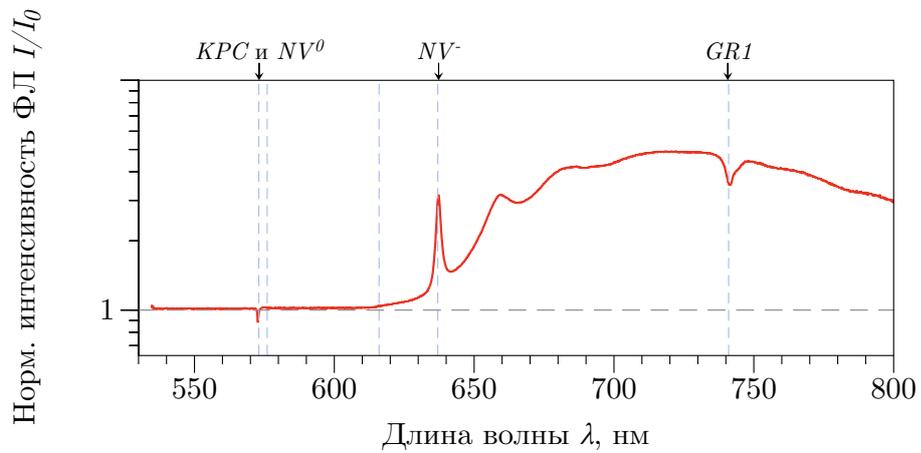
Для более детального исследования были проведены измерения спектров ФЛ исходного алмаза и облученной микрометки при лазерном возбуждении на длине волн 532 и 405 нм при температуре -120°C . Измерения проводились на глубине 100 мкм, скорректированной с учетом показателя преломления, в наиболее выраженной микрометке, где модификация проводилась при энергии импульса 1.6 мкДж и времени экспозиции 240 секунд. Спектры представлены на рисунках 4.11 и 4.12.

Как видно на рисунке 4.11, БФЛ NV^0 -центра отсутствует в спектре исходного алмаза и в спектре облученных микрометок при низкой температуре. В отличие от этого, при комнатной температуре БФЛ NV^0 -центра присутствует как в спектре исходного алмаза, так и в спектре микрометки (рисунок 4.3). Кроме того, БФЛ NV^- -центра появляется в спектре микрометки как при комнатной температуре, так и при охлаждении жидким азотом, но не в спектре исходного алмаза. Пик GR1-центра наблюдается только в спектре ФЛ при низкой температуре как в спектре исходного алмаза, так и в спектре микрометки. Эти результаты указывают на некоторую нестабильность NV^- -центров при комнатной температуре, которая может быть связана с перераспределением заряда, приводящим к переходу между NV^- и NV^0 . В подтверждение этого, в работе [116] была обнаружена температурная зависимость соотношения между NV^0 - и NV^- -центрами.

На рисунке 4.12 наблюдается незначительное общее уменьшение полос N3-центра (до 500 нм), сильное уменьшение интенсивности N3/N4-центров в диапазоне от 494 до 630 нм, и увеличение интенсивности NV^- -центров в диапазоне от 640 до 740 нм. Это опять указывает на дизагрегацию N3/N4-центров в NV^- -центры под действием УКИ. Изменение интенсивности ФЛ линии GR1-центра весьма незначительно и составляет только 4%.

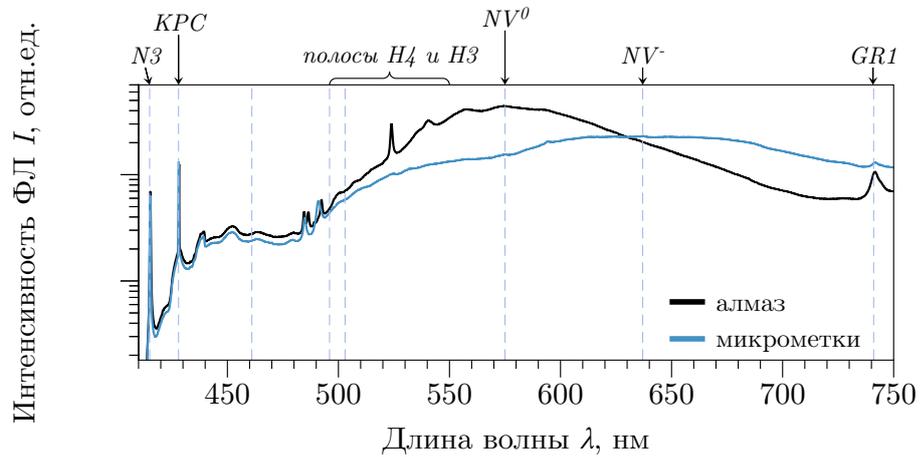


(а)

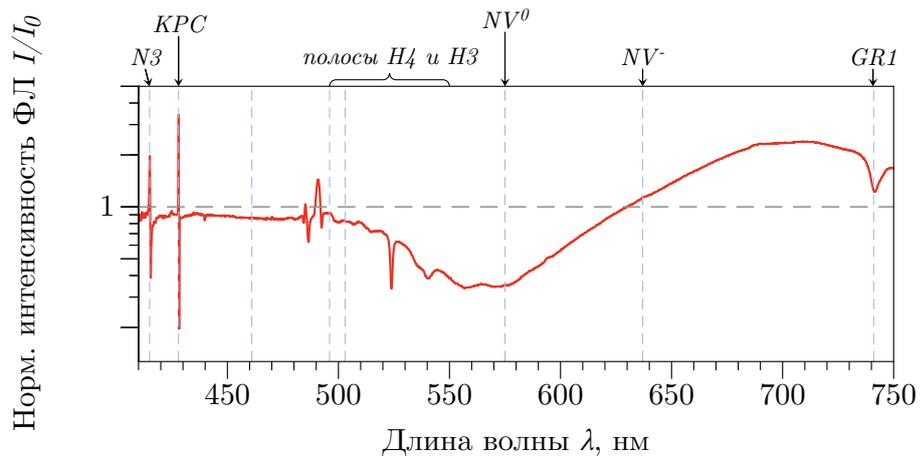


(б)

Рисунок 4.11 – Спектры ФЛ (а) исходного алмаза и микрометки, полученной в результате лазерного облучения при энергии импульса 1.6 мкДж в течение 240 с, и (б) их нормированный спектр, спектры сняты при возбуждении на длине волны 532 нм лазера и температуре -120°C на глубине 100 мкм



(а)



(б)

Рисунок 4.12 – Спектры ФЛ (а) исходного алмаза и микрометки, полученной в результате лазерного облучения при энергии импульса 1.6 мкДж в течение 240 с, и (б) их нормированные спектры, спектры сняты при возбуждении на длине волны 405 нм лазера и температуре -120°C на глубине 100 мкм

4.4 Обсуждение результатов

Основные результаты исследования о модификации природного алмаза IaAB-типа при использовании УКИ (515 нм, 0.3 пс) можно изложить следующим образом:

1. В природном алмазе обнаружены азотные центры более сложных структур

По сравнению с алмазом Ib-типа, азотные центры в природном алмазе IaAB-типа более разнообразны и агрегированы, включая A-, B1-, N3-, NV⁰-, NV⁻-, ND1-, GR1- и N3/N4-центры. Такое разнообразие видов оптических центров обусловлено длительными процессами естественного отжига и радиационного воздействия в земной коре. В исследуемом алмазе доминирующие A- и B1-центры не вызывают поглощение в спектре видимого диапазона и алмаз кажется практически бесцветным.

2. Спектры ФЛ исходного алмаза при разных глубинах мало отличаются друг от друга

В необлученном алмазе спектры ФЛ, возбужденные на длине волны 532 нм, показывают интенсивные БФЛ NV⁰-центра и очень слабые сигналы от NV⁻-центра (рисунок 4.3). Нормированные спектры ФЛ на глубинах от 0 до 490 мкм в алмазе практически идентичны (за исключением обогащенного GR1-центрами поверхностного слоя), что указывает на равномерное распределение типов и концентрации оптических центров в исходном образце.

3. Интенсивности ФЛ оптических центров после облучения практически не изменяются при глубине больше 150 мкм

По сравнению с геометрическим положением фокуса на 360 мкм,

рассчитанным по геометрической фокусировке, изменение интенсивности ФЛ ослабляется уже на 90% при глубине 150 мкм (рисунок 4.6).

4. Интенсивности ФЛ Н3/Н4- и NV-центров изменяются в зависимости от энергии импульса

На рисунке 4.8 видно, что по сравнению с исходным алмазом, интенсивности ФЛ Н3/Н4-центров увеличивается при энергии импульса ниже порогового значения около 0.5 мкДж. При энергии импульса выше порога интенсивности ФЛ от Н3/Н4-центров снижается. В то же время интенсивности ФЛ от NV-центров значительно увеличивается.

5. Интенсивности ФЛ Н3/Н4- и NV-центров зависят от времени экспозиции

На рисунке 4.10 видно, что с увеличением времени экспозиции количество центров Н3/Н4 постепенно уменьшается, в то время как количество NV-центров постепенно возрастает. Все наблюдаемые изменения концентрации оптических центров достигают насыщения при 120 секундах, что свидетельствует о том, что при текущих параметрах лазера время импульсной экспозиции в 120 секунд достаточно для максимальной модификации цветных центров.

6. NV⁰-центры не проявляют фотолюминесценции при низкой температуре –120°C

В спектрах ФЛ, измеренных при температуре –120°C (рисунок 4.11), независимо от облучения, наблюдаются только NV⁻-центр, но отсутствует NV⁰-центр. Напротив, в спектрах ФЛ при комнатной температуре (рисунок 4.3) всегда присутствуют NV⁰-центр, а NV⁻-центр не наблюдается.

Исходя из вышеупомянутых экспериментальных результатов можно

сделать следующие выводы:

1. Во время распространения лазерных импульсов в алмазе происходит интенсивная самофокусировка

Наиболее сильное изменение интенсивностей ФЛ оптических центров наблюдается на глубине 50 мкм (рисунок 4.6), что сильно отличается от положения геометрического фокуса на глубине 360 мкм, рассчитанного по линейной фокусировке. Это явно указывает на сильную самофокусировку в алмазе. В подтверждение этого, эффект самофокусировки в аналогичном алмазе при схожих энергиях импульса тоже наблюдался в работе [115].

2. При энергии импульса меньше порогового значения лазерное облучение приводит к агрегации А-, В1-центров в НЗ/Н4-центры, при более высоких энергиях излучения – к разрушению НЗ/Н4-центров в NV-центры

Фотогенерируемые IV-пары способствуют агрегации NV в НЗ/Н4, их механизмы были обоснованы в ходе изучения лазерного воздействия на синтетический алмаз. При превышении порогового значения энергии импульса, количество образующихся вакансий (от IV-пар) становится крайне большим. Учитывая высокую концентрацию азота (в нашем алмазе составляет $\sim 10^3$ ppm), эти высококонцентрированные вакансии способствуют отрыву атомов азота из окружающих агрегированных азотных центров. При этом происходит образование NV-центров и энергия вакансии снижается ($E_{VtoNV} = -0.9$ эВ [64]). Интенсивность при пороговой энергии импульсов E_{th} около 18 ТВт/см² по геометрической фокусировке без учета нелинейных потерь (радиус пятна на уровне $1/e$ интенсивности составляет 1.7 мкм, $NA=0.25$).

3. Между NV^0 - и NV^- -центрами может происходить перераспределение заряда под влиянием температуры

Результат анализа низкотемпературных спектров ФЛ указывают на потенциальную возможность перехода NV^0 -центров в NV^- -центры при комнатной температуре. Аналогичная предполагаемая температурная зависимость перераспределения зарядов также упоминалась в работе [116].

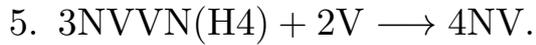
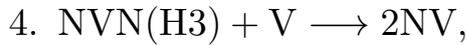
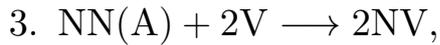
Таким образом, в бесцветном природном алмазе IaAB-типа под действием жестко-фокусированных ($NA=0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм при допороговых значениях энергии (меньше 0.5 мкДж, при этом интенсивность менее 18 ТВт/см²) происходит агрегация исходных А, В1-центров в Н3, 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.

Агрегация из А-, В1- и NV-центров в Н3-, Н4-центры при низкой энергии импульсов, низкой концентрации фотогенерируемых IV-пар возможна следующими путями:

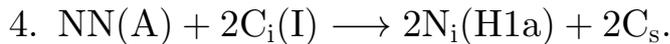
1. $C_s \xrightarrow{h\nu} C_i(I) + V$,
2. $NN(A) + V \longrightarrow NVN(H3)$,
3. $3NVN(B1) + V \longrightarrow 3NVVN(H4)$.

Дизагрегация из А-, В-, Н3-, Н4-центров в NV-центры при высокой энергии импульсов, высокой концентрации фотогенерируемых IV-пар возможна следующими путями:

1. $C_s \xrightarrow{h\nu} C_i(I) + V$,



При этом фотогенерируемые атомы углерода в междоузлиях $C_i(I)$ также могут отрывать атомы азота от крупных центров [7]:



Можно предположить, что при низких энергиях импульса агрегация азотных центров до состояний N3, H3 и H4 аналогична трансформации, происходящей при термическом отжиге в диапазоне температур от 500 до 1800°C [112, 117]. В отличие от этого, при более высоких энергиях импульса процессы дизагрегации аналогичны высокотемпературной обработке выше 2000°C, где происходит дизагрегация высокоагрегированных азотных центров A, N3, H3 и H4. В подтверждение этому, известно, что в алмазе IaA-типа A-центры расщепляются при температуре выше 2100°C [17], в работе [118] наблюдается дизагрегация N3, H3 и H4 при температуре выше 2000°C.

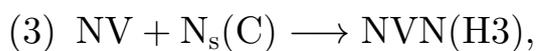
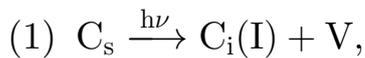
4.5 Заключение к четвертой главе

В заключение, многоимпульсное лазерное облучение внутри природного алмаза IaAB-типа с длиной волны 515 нм и длительностью импульса 0.3 пс приводит к структурной трансформации оптических центров. С помощью трехмерной сканирующей конфокальной фотолюминесцентной спектроскопии была выявлена зависимость концентрации оптических центров от энергии и времени экспозиции УКИ. Анализ полученных данных показывает, что импульсы низкой энергии (меньше 0.5 мкДж, при этом интенсивность около 18 ТВт/см^2 по геометрической фокусировке без учета нелинейных потерь при $\text{NA}=0.25$) способствуют агрегации азотных центров А, В1 за счет соединения с немногими фотогенерируемыми вакансиями, что приводит к формированию центров Н3/Н4. В то же время импульсы высокой энергии создают высокую концентрацию IV-пар, которые способствуют отрыву атомов азота вакансиями или углеродными междоузлиями из крупных азотных центров, что приводит к образованию NV-центров.

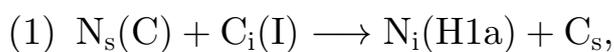
Заключение

В заключение, результаты работы можно сформулировать следующим образом:

1. В красном синтетическом алмазе Ib-типа под действием жестко сфокусированных ($NA=0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм и энергией в диапазоне 0.6–1.6 мкДж (интенсивность не превышает 1.5 ТВт/см^2) 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:

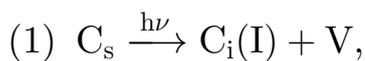


где нижний индекс s и i обозначают атом замещения и внедрения, соответственно. Данные процессы агрегации могут сопровождаться промежуточными этапами, включающими генерацию междоузельных атомов азота $\text{N}_i(\text{H1a})$:

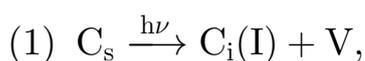


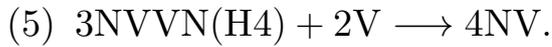
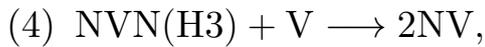
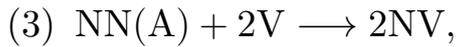
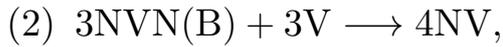
2. В красном синтетическом алмазе Ib-типа под действием жестко фокусированных ($NA=0.25$) фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 515 нм и энергией в диапазоне 0.6–1.6 мкДж происходит квадратичное по энергии импульсов уменьшение оптического поглощения С-центров, соответствующее уменьшению их 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 Ia-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/см^2 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:

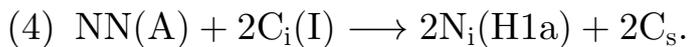
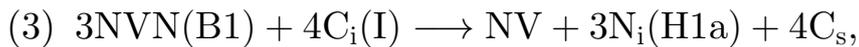
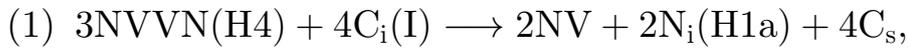


Дизагрегация из А-, В-, Н3-, Н4-центров в NV-центры:





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



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.

Благодарности

За время обучения в аспирантуре я сталкивался с кризисами, переживал моменты растерянности и неопределенности, не раз сомневался в своих способностях и правильности различных выборов. Поддержка близких людей помогла мне шаг за шагом дойти до сегодняшнего дня, и я глубоко благодарен им за это.

Прежде всего, хочу выразить искреннюю признательность своему научному руководителю – профессору Сергею Ивановичу Кудряшову. Его терпение и поддержка помогли мне успешно завершить эту работу.

Также хочу поблагодарить всех сотрудников лаборатории за их неоценимую помощь и поддержку.

В заключение хочу процитировать Фридриха Ницше:

“У кого есть «Зачем» жить, сумеет выдержать почти любое «Как».”

– Фридриха Ницше, *Сумерки идолов*

Я выражаю свою искреннюю благодарность всем, кто меня любит или не любит, всем, кто был рядом со мной на этом пути.

Список сокращений и условных обозначений

Термины

ИК	инфракрасный;
УФ	ультрафиолетовый;
УКИ	ультракороткие лазерные импульсы;
ЗП	зона проводимости;
ВЗ	валентная зона;
БФЛ	бесфононная линия;
ФЛ	фотолюминесценция;
КРС	комбинационное рассеяние света;
НРНТ	высокое давление и высокая температура;
АРНТ	атмосферное давление и высокая температура;
ТЕМ	поперечная электромагнитная мода;
НА	числовая апертура.

Дефектные центры в алмазе

С	атом азота, находящийся в узле решетки (атом замещения);
Н1а	атом азота, находящийся в междоузельном положении (атом внедрения);
GR1	электрически нейтральная вакансия;
ND1	отрицательно заряженная вакансия;
NV	пара из замещающего атома азота с вакансией;
А	пара их двух замещающих атомов азота;
В1	кластер из четырех замещающих атомов азота, окружающих вакансию;
N3	кластер из трех замещающих атома азота, окружающих вакансию;

- НЗ пара из двух замещающих атомов азота, разделенных вакансией;
- Н4 кластеры из трех замещающих атомов азота и одного замещающего атома азота, соединенных двумя соседними вакансиями;
- IV пара из междоузельного атома углерода и вакансий.

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.]. — Наукоевиробниче 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. Типы алмаза и их сочетания в природных кристаллах / Е. В. Соболев [и др.] // Оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс примесей и дефектов в алмазах. Киев, ИСМ АН УССР. — 1986. — С. 3–8.
31. Мартынович Е., Миронов В. Рентгенолюминесценция алмазов и ее использование в алмазодобывающей промышленности // Известия вузов. Физика. — 2009. — Т. 52, № 12/3. — С. 202–210.
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. De Weerd F., Collins A. Determination of the C defect concentration in HPHT annealed type IaA diamonds from UV–VIS absorption spectra // Diamond and related materials. — 2008. — Vol. 17, no. 2. — P. 171–173.
34. Chameleon diamonds / T. Hainschwang [et al.] // Gems & Gemology. — 2005. — Vol. 41, no. 1. — P. 20–35.
35. The A-center defect in diamond: quantum mechanical characterization through the infrared spectrum / S. Salustro [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2017. — Vol. 19, no. 22. — P. 14478–14485.
36. Collins A. T., Kanda H., Kitawaki H. Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment // Diamond and related materials. — 2000. — Vol. 9, no. 2. — P. 113–122.
37. Evans T., Qi Z. The kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. — 1982. — Vol. 381, no. 1780. — P. 159–178.

38. Brozel M. R., Evans T., Stephenson R. Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature-high pressure treatments // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. — 1978. — Vol. 361, no. 1704. — P. 109–127.
39. 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.
40. Identification of the dinitrogen< 001> split interstitial H1a in diamond / S. Liggins [et al.] // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81, no. 8. — P. 085214.
41. Mainwood A. Nitrogen and nitrogen-vacancy complexes and their formation in diamond // Physical Review B. — 1994. — Vol. 49, no. 12. — P. 7934.
42. Aggregation of donor nitrogen in irradiated Ni-containing synthetic diamonds / A. P. Yelissev [et al.] // Journal of Crystal Growth. — 2011. — Vol. 318, no. 1. — P. 539–544.
43. Equilibrium charge state of NV centers in diamond / C. Shinei [et al.] // Applied Physics Letters. — 2021. — Vol. 119, no. 25.
44. Bhaumik A., Sachan R., Narayan J. Tunable charge states of nitrogen-vacancy centers in diamond for ultrafast quantum devices // Carbon. — 2019. — Vol. 142. — P. 662–672.
45. On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond / S. C. Lawson [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1998. — Vol. 10, no. 27. — P. 6171.
46. Correlation between ND1 optical absorption and the concentration of negative vacancies determined by electron paramagnetic resonance (EPR) /

- D. Twitchen [et al.] // *Diamond and related materials*. — 1999. — Vol. 8, no. 8/9. — P. 1572–1575.
47. Davies G. Current problems in diamond: towards a quantitative understanding // *Physica B: Condensed Matter*. — 1999. — Vol. 273. — P. 15–23.
48. Many-electron states of the N2 and N3 color centers in diamond: A first-principles and many-body study / M. Babamoradi [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2017. — Vol. 505. — P. 17–21.
49. Елисеев А. Термостимулированная люминесценция и фосфоресценция природных алмазов : Автореферат дисс. канд. физ.-мат. наук / Елисеев А.П. — ИИХ СО АН СССР, 1977.
50. New direct evidence of point defects interacting with dislocations and grain boundaries in diamond / A. E. Mora [et al.] // *physica status solidi (a)*. — 2005. — Vol. 202, no. 15. — P. 2943–2949.
51. Превращение оптически-активных центров в синтетических алмазах под действием температуры / Ю. Ключев [и др.] // *Журнал физической химии*. — 1982. — Т. 56, № 3. — С. 524—531.
52. Properties and growth of diamond / G. Davies [et al.]. — INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1994.
53. Collins A. T. In the Physics of Diamond. Course CXXXV // *Proc. Int. School Physics*. — 1997. — P. 195.
54. Van Wyk J. A., Woods G. S. Electron spin resonance of excited states of the H3 and H4 centres in irradiated type Ia diamonds // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1995. — Vol. 7, no. 29. — P. 5901.
55. Collins A. T., Stanley M. Absorption and luminescence studies of synthetic diamond in which the nitrogen has been aggregated // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1985. — Vol. 18, no. 12. — P. 2537.

56. Gippius A. A., Vavilov V. S., Zaitsev A. M. Subthreshold Defect Formation in Natural Diamond // Defects and Radiation Effects in Semiconductors, 1980: Invited and Contributed Papers from the Eleventh International Conference on Defects and Radiation Effects in Semiconductors Held in Oiso, Japan, 8-11 September 1980. — Institute of Physics Publishing (GB), 1981. — P. 253. — Issue: 59.
57. Collins A. T. Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1980. — Vol. 13, no. 14. — P. 2641–2650.
58. Спектрально-временная люминесцентная микроскопия суперглубинных алмазов провинции Жуина / Е. Ф. Мартынович [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2013. — Т. 56, № 2—2. — С. 227—232.
59. Chelikowsky J. R., Louie S. G. First-principles linear combination of atomic orbitals method for the cohesive and structural properties of solids: Application to diamond // Physical review B. — 1984. — Vol. 29, no. 6. — P. 3470.
60. Madelung O. Semiconductors: data handbook. — Springer Science & Business Media, 2004.
61. First-principles theory of the luminescence lineshape for the triplet transition in diamond NV centres / A. Alkauskas [et al.] // New Journal of Physics. — 2014. — Vol. 16.
62. Huang K., Rhys A. Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1950. — Vol. 204, no. 1078. — P. 406–423.

63. Gali Á. Ab initio theory of the nitrogen-vacancy center in diamond // *Nanophotonics*. — 2019. — Vol. 8, no. 11. — P. 1907–1943.
64. 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.
65. Evans T., Rainey P. Changes in the defect structure of diamond due to high temperature+ high pressure treatment // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. — 1975. — Vol. 344, no. 1636. — P. 111–130.
66. Koga K. T., Van Orman J. A., Walter M. J. Diffusive relaxation of carbon and nitrogen isotope heterogeneity in diamond: a new thermochronometer // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. — 2003. — Vol. 139, no. 1/2. — P. 35–43.
67. Bulanova G. P. The formation of diamond // *Journal of Geochemical Exploration*. — 1995. — Vol. 53, no. 1–3. — P. 1–23.
68. DeVries R. C. Plastic deformation and “work-hardening” of diamond // *Materials Research Bulletin*. — 1975. — Vol. 10, no. 11. — P. 1193–1199.
69. High-temperature annealing of optical centers in type-I diamond / A. T. Collins [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Vol. 97, no. 8.
70. De Weerd F., Collins A. The influence of pressure on high-pressure, high-temperature annealing of type Ia diamond // *Diamond and related materials*. — 2003. — Vol. 12, no. 3–7. — P. 507–510.
71. Brozel M., Evans T., Stephenson R. Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature-high pressure treatments // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. — 1978. — Vol. 361, no. 1704. — P. 109–127.

72. Ridder R. M. de, Hopman W. C. L., Ay F. Focused-ion-beam processing for photonics // 2007 9th International Conference on Transparent Optical Networks. Vol. 2. — IEEE, 2007. — P. 212–215.
73. Tailoring the optical constants of diamond by ion implantation / M. A. Draganski [et al.] // Optical Materials Express. — 2012. — Vol. 2, no. 5. — P. 644–649.
74. Mildren R., Rabeau J. Optical engineering of diamond. — John Wiley & Sons, 2013.
75. Electrical and optical measurements of CVD diamond doped with sulfur / J. A. Garrido [et al.] // Physical Review B. — 2002. — Vol. 65, no. 16. — P. 165409.
76. Dale M. W. Colour centres on demand in diamond : PhD thesis / Dale Matthew W. — University of Warwick, 2015.
77. The modeling and synthesis of nanodiamonds by laser ablation of graphite and diamond-like carbon in liquid-confined ambient / L. Basso [et al.] // Applied Physics A: Materials Science and Processing. — 2018. — Vol. 124, no. 1. — P. 1–7.
78. Femtosecond laser written photonic and microfluidic circuits in diamond / V. Bharadwaj [et al.] // JPhys Photonics. — 2019. — Vol. 1, no. 2.
79. Green B. L., Collins A. T., Breeding C. M. Diamond spectroscopy, defect centers, color, and treatments // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. — 2022. — Vol. 88, no. 1. — P. 637–688.
80. Temperature dependence of the first-order Raman phonon line of diamond / M. S. Liu [et al.] // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61, no. 5. — P. 3391.

81. Occelli F., Loubeyre P., LeToullec R. Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa // *Nature materials*. — 2003. — Vol. 2, no. 3. — P. 151–154.
82. Praver S., Nemanich R. J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 2004. — Vol. 362, no. 1824. — P. 2537–2565.
83. Grimsditch M., Anastassakis E., Cardona M. Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond // *Physical Review B*. — 1978. — Vol. 18, no. 2. — P. 901.
84. Noncontact temperature measurements of diamond by Raman scattering spectroscopy / J. Cui [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1998. — Vol. 83, no. 12. — P. 7929–7933.
85. Böer K. W., Pohl U. W. *Optical properties of defects*. — Springer, 2023. — P. 703–753.
86. Photoluminescence spectra of point defects in semiconductors: Validation of first-principles calculations / Y. Jin [et al.] // *Physical Review Materials*. — 2021. — Vol. 5, no. 8. — P. 084603.
87. Stoneham A. M. *Theory of defects in solids: electronic structure of defects in insulators and semiconductors*. — Oxford University Press, 2001.
88. Schwartz S. E. The Franck-Condon principle and the duration of electronic transitions // *Journal of Chemical Education*. — 1973. — Vol. 50, no. 9. — P. 608.
89. Ребане К. К. *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов*. — М. Наука, 1968.

90. Brand J., Weinzierl G., Friedrich J. Single-mode electron-phonon coupling and optical lineshape analysis on a naphthalene x trap system // *Chemical Physics Letters*. — 1981. — Vol. 84, no. 1. — P. 197–200.
91. Self-guided propagation of ultrashort IR laser pulses in fused silica / S. Tzortzakis [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2001. — Vol. 87, no. 21. — P. 213902.
92. Mlejnek M., Wright E., Moloney J. Femtosecond pulse propagation in argon: A pressure dependence study // *Physical Review E*. — 1998. — Vol. 58, no. 4. — P. 4903.
93. Wollenhaupt M., Assion A., Baumert T. Femtosecond laser pulses: linear properties, manipulation, generation and measurement // *Springer Handbook of Lasers and Optics*. — 2007. — P. 937.
94. Femtosecond-laser-excited luminescence of the A-band in natural diamond and its thermal control / S. Kudryashov [et al.] // *Optical Materials Express*. — 2021. — Vol. 11, no. 8. — P. 2505.
95. Kao K. C. Optical and Electro-Optic Processes // *Dielectric Phenomena in Solids*. — 2004. — P. 115–212.
96. Stoian R. Volume photoinscription of glasses: three-dimensional micro- and nanostructuring with ultrashort laser pulses // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. — 2020. — Vol. 126, no. 6.
97. Optoelectronics and photonics. Vol. 218 / S. O. Kasap [et al.]. — Pearson Education UK, 2013.
98. Жесткая фокусировка ультракоротких лазерных импульсов в объем ZnSe / Ю. Гулина [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. — 2022. — Т. 130, № 4. — С. 493.

99. Keldysh L. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave // Selected Papers of Leonid V Keldysh. — World Scientific, 2024. — P. 56–63.
100. Попов В. С. Туннельная и многофотонная ионизация атомов и ионов в сильном лазерном поле (теория Келдыша) // Усп. физ. наук. — 2004. — Т. 174, № 9. — С. 921—951.
101. Theoretical predictions for hot-carrier generation from surface plasmon decay / R. Sundararaman [et al.] // Nature communications. — 2014. — Vol. 5, no. 1. — P. 5788.
102. Williams R., Song K. The self-trapped exciton // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1990. — Vol. 51, no. 7. — P. 679–716.
103. Kim S., Hood S. N., Walsh A. Anharmonic lattice relaxation during non-radiative carrier capture // Phys. Rev. B. — 2019. — July. — Vol. 100, issue 4. — P. 041202.
104. Kuganathan N., Chroneos A., Grimes R. W. Vacancy defects in nitrogen doped diamond // Physica B: Condensed Matter. — 2023. — Vol. 655. — P. 414769.
105. Technique of production of fancy red diamonds / V. V. — 2007. — US Patent App. 10/562,328.
106. Chrenko R. M., Strong H. M., Tuft R. E. Dispersed paramagnetic nitrogen content of large laboratory diamonds // Philosophical Magazine. — 1971. — Vol. 23, no. 182. — P. 313–318.
107. Hussain T., Gondal M. A., Shamraiz M. Determination of plasma temperature and electron density of iron in iron slag samples using laser induced breakdown spectroscopy // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2016. — Aug. — Vol. 146, no. 1. — P. 012017.

108. Nonlinear absorption and limitation of light intensity in semiconductors / V. Arsen'ev [et al.] // Sov. Phys. JETP. — 1969. — Vol. 29, no. 3. — P. 413.
109. Apostolova T., Kurylo V., Gnilitskyi I. Ultrafast laser processing of diamond materials: a review // Frontiers in Physics. — 2021. — Vol. 9. — P. 650280.
110. 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.
111. Dale M. W. Colour centres on demand in diamond : PhD thesis / Dale Matthew W. — University of Warwick, 2015.
112. Зайцев А., Вавилов В., Гиппиус А. Подпороговое дефектообразование в природном алмазе // Письма в ЖЭТФ. — 1980. — Т. 31, № 3. — С. 181—184.
113. Jackson W. E., Webb S. W. Synthetic diamond strength enhancement through high pressure/high temperature annealing // MRS Online Proceedings Library. — 1995. — Vol. 383, no. 1. — P. 267–272.
114. Koshelev M. Identification of diamonds using laser nanomarks. — ALROSA, 07/2021. — URL: https://youtu.be/X3Z_jcWowks ; Accessed: Jul. 15, 2024. YouTube video.
115. 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.
116. 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.

117. Treated-color pink-to-red diamonds from Lucent Diamonds Inc / W. Wang [et al.] // *Gems & Gemology*. — 2005. — Vol. 41, no. 1. — P. 6–19.
118. Vins V., Yelisseyev A. On HPHT treatment of brown diamonds // *International Kimberlite Conference: Extended Abstracts*. T. 9. — 2008.