

Ашиккалиева Куралай Хамитжановна

**ФОРМИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ
ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ МИКРОСТРУКТУР В ОБЪЕМЕ АЛМАЗА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор



Москва 2018 г.

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете
«МИФИ»

Научный руководитель: **Кононенко Тарас Викторович**
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник Центра
естественно-научных исследований Института
общей физики Российской академии наук
(ИОФ РАН)

Официальные оппоненты: **Головань Леонид Анатольевич**
доктор физико-математических наук, доцент,
профессор кафедры общей физики
и молекулярной электроники физического
факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Миколуцкий Сергей Иванович
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории №5
Института электрофизики и электроэнергетики
Российской академии наук (ИЭЭ РАН)

Ведущая организация: Фрязинский филиал Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова Российской академии
наук (ФИРЭ РАН)

Защита диссертации состоится 28 ноября 2018 г. в 17 часов 00 минут на
заседании диссертационного совета Д 212.130.06 в Национальном
исследовательском ядерном университете «МИФИ» по адресу 115409,
г. Москва, Каширское шоссе, 31, тел. (499) 324-84-98.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ и на сайте
<http://ods.mephi.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух
экземплярах, заверенных печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Руднев И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Алмаз – материал, обладающий целым рядом уникальных свойств, таких как высокая твердость и теплопроводность, химическая инертность и т.д. [1, 2]. Еще одним уникальным свойством алмаза является его способность превращаться в sp^2 -углерод (графит) в зависимости от внешних условий (температуры, давления) [2]. Лазерная обработка – один из способов, позволяющих локально трансформировать алмаз в графит [1]. С одной стороны, лазерная обработка позволяет получать тонкие слои нанокристаллического графита на поверхности алмаза [1, 3]; с другой стороны, создавать заглубленные проводящие микроструктуры в объеме алмаза [4, 5]. Лазерное излучение, сфокусированное внутрь алмазного кристалла, вызывает локальный фазовый переход алмаза в графит вблизи перетяжки лазерного луча с небольшим спонтанным ростом модифицированной области навстречу лазерному излучению [4]. Путем трансляции фокуса лазерного излучения сквозь толщу алмаза возможно создание заглубленных графитизированных микроструктур разнообразной формы [5], на основе которых в настоящее время разрабатываются детекторы ионизирующих излучений [6], фотонные кристаллы [7], солнечные батареи [8] и волноводы [9].

Известно, что при фокусировании лазерного излучения в объем алмаза фазовый переход происходит в условиях окружающей алмазной матрицы ($3,5 \text{ г/см}^3$), которая противодействует расширению модифицированного материала ($1,8\text{--}2,25 \text{ г/см}^3$). Это индуцирует в алмазе механические напряжения, которые стремятся релаксировать через растрескивание алмаза в зоне обработки. Согласно некоторым оценкам [10, 11], полная трансформация алмаза в области облучения в графит должна приводить к росту внутреннего давления в модифицированном материале намного выше критического уровня ($2\text{--}10 \text{ ГПа}$), что соответствует попаданию на термодинамической диаграмме углерода в зону, где графит оказывается метастабилен в отличие от алмаза [2]. Это заставляет предположить, что процесс трансформации алмаза в графит должен останавливаться до наступления указанного момента, т.е. полное превращение облучаемого алмаза в графит невозможно. Однако каким образом реализуется на практике “частичная графитизация” в объеме алмаза, остается неизвестным. С гипотезой о “частичной графитизации” согласуются и

полученные в эксперименте высокие значения удельного сопротивления лазерно-индуцированных нитей в объеме алмаза (3.6 Ом см [5]; 0,06–0,9 Ом см [11]), по сравнению с лазерно-графитизированными структурами, создаваемыми на поверхности алмаза ($\sim 10^{-3}$ Ом см). Низкая проводимость лазерно-индуцированных нитей является основным фактором, сдерживающим их широкое практическое применение.

На момент постановки задачи исследования отсутствовали эффективные методы и подходы к исследованию внутренней структуры лазерно-модифицированного материала. Широко использовавшийся до недавнего времени метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) [6, 10, 11, 12] не позволяет надежно судить даже о том, является ли лазерно-модифицированная область в объеме алмаза гомофазной или гетерофазной, и если верно второе, то получить какую-либо информацию о соотношении алмазной и графитовых фаз, а также об их пространственном распределении. Также остаются без ответа вопросы о том, каким образом параметры обработки (длительность импульса, частота следования импульсов, ориентация кристалла и др.) влияют на внутреннюю структуру лазерно-модифицированного материала, а также какова связь между внутренней структурой лазерно-модифицированного материала и его проводящими свойствами.

Процесс лазерно-индуцированной модификации алмаза имеет целый ряд особенностей и отличий от других прозрачных материалов. К ним относится, например, явление спонтанного роста модифицированной области навстречу лазерному излучению, даже если положение лазерного фокуса фиксировано [4]. Оптический пробой, индуцированный в объеме алмаза лазерными импульсами при некоторой пороговой плотности энергии (F_{opt}), сопровождается локальным фазовым переходом алмаза в графит. В результате, в объеме алмаза формируется микроскопический графитовый зародыш. Благодаря его высокому оптическому поглощению, последующие лазерные импульсы инициируют фазовый переход в прилегающем алмазном слое даже при плотностях лазерной энергии $F < F_{opt}$. Последующее облучение вызывает распространение навстречу излучению так называемой волны графитизации, которая в случае неподвижного лазерного фокуса распространяется до тех пор, пока плотность энергии на ее фронте не достигает минимального значения F_{gr} , ниже которого превращение алмаза в графит невозможно [1].

Если лазерный фокус равномерно транслируется сквозь алмазный кристалл, меняется характер распространения волны графитизации, поскольку в этом случае ее скорость зависит уже от двух параметров – скорости транслирования лазерного фокуса и энергии в импульсе (и лазерный фокус, и фронт волны движутся по направлению к лазеру). Это дает возможность создавать внутри алмаза нитевидные графитизированные области неограниченной длины, представляющие интерес для практических приложений. В зависимости от параметров обработки данные графитизированные нити могут становиться прерывистыми либо расщепляться на несколько более тонких нитей [5, 12].

До постановки задачи настоящей работы физический механизм вышеописанных экспериментальных явлений оставался неизученным. Кроме того, в литературе отсутствовали какие-либо сведения о том, каким образом происходит продвижение фронта волны графитизации в алмазе, т.е. специфика протекания процесса фазового перехода на границе раздела «графитизированная область – алмаз» оставалась неисследованной. Открытыми были также вопросы о том, каким образом параметры обработки, такие как длительность импульса и ориентация кристалла, а также плотность энергии на фронте волны, влияют на скорость волны графитизации.

Таким образом, **актуальность** диссертационной работы определяется отсутствием понимания физических основ процесса распространения волны графитизации в объеме алмаза в условиях подвижного и неподвижного лазерного фокусов, а также необходимостью исследования внутренней структуры лазерно-модифицированного материала, поиске взаимосвязи между внутренней структурой лазерно-модифицированного материала и его проводящими свойствами; влияния параметров обработки на внутреннюю структуру лазерно-модифицированного материала и его проводящие свойства.

Цель и задачи диссертационной работы:

Целью настоящей работы являлось исследование процесса и результата формирования графитизированных микроструктур в объеме алмаза под действием интенсивных пико- и фемтосекундных лазерных импульсов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Исследована зависимость скорости волны графитизации от плотности энергии на ее фронте в условиях неподвижного лазерного фокуса;

2. Изучен процесс распространения лазерно-индуцированной волны графитизации в условиях транслирования лазерного фокуса сквозь алмазный кристалл;

3. Проведен анализ внутренней структуры лазерно-модифицированного материала в объеме алмаза для нескольких вариантов геометрии модифицированной области;

4. Установлено влияние параметров обработки на интегральную проводимость лазерно-индуцированных нитей в объеме алмаза.

Научная новизна: В результате проведенных исследований впервые изучены особенности процесса распространения волны графитизации в объеме алмаза в условиях фиксированного лазерного фокуса и в случае, когда лазерный фокус равномерно движется сквозь алмазный кристалл. Впервые с нанометровым разрешением изучена внутренняя структура лазерно-модифицированного материала в объеме алмаза. Основные результаты диссертационного исследования, отраженные в результатах и выводах, носят приоритетный характер и представляют научную новизну диссертационной работы.

Научная и практическая значимость: Выявленная зависимость интегральной проводимости лазерно-индуцированных нитей от параметров обработки (скорости транслирования и энергии в импульсе) дает возможность подобрать оптимальные условия для формирования лазерно-индуцированных нитей в объеме алмаза, которые могут быть использованы в качестве проводящих электродов при разработке трехмерных алмазных датчиков, солнечных элементов, фотонных кристаллов и метаматериалов на основе алмаза.

Положения, выносимые на защиту:

1. Скорость лазерно-индуцированной волны графитизации, распространяющейся в объеме алмаза навстречу источнику излучения, определяется только локальной плотностью энергии на ее фронте, не зависит от длительности импульса в диапазоне 120 фс – 5 пс и ориентации кристалла в интервале плотностей энергии 0,4 – 0,8 Дж/см².

2. Физическим критерием непрерывного распространения волны графитизации является превышение или равенство скорости волны графитизации скорости транслирования лазерного фокуса сквозь кристалл.

Выполнение данного критерия оказывается невозможным, если скорость транслирования лазерного фокуса превышает максимальное возможное значение скорости фронта волны графитизации, которое достигается при равенстве плотности энергии на фронте волны графитизации порогу оптического пробоя алмаза. Данный сценарий неизбежно ведет к пробоем перед фронтом волны графитизации и последовательному образованию множественных разрывов в лазерно-модифицированной структуре.

3. При равномерном транслировании лазерного фокуса сквозь алмазный кристалл со скоростью, обеспечивающей непрерывное распространение волны графитизации, скорость фронта волны графитизации вскоре после начала движения самопроизвольно синхронизируется со скоростью лазерного фокуса. В результате этого лазерный фокус и фронт волны графитизации начинают двигаться с одинаковой скоростью на определенном эффективном расстоянии друг от друга, что обеспечивает стабилизацию плотности энергии на фронте волны графитизации.

4. Эффективное расстояние зависит как от энергии в импульсе, так и от скорости транслирования лазерного фокуса. При этом плотность энергии на фронте волны графитизации зависит от скорости транслирования лазерного фокуса, но практически не зависит от энергии в импульсе.

5. В общем случае лазерно-модифицированный материал в объеме алмаза представляет собой наноструктурированный композитив алмазной и графитовой фаз (sp^3 и sp^2). Графитовая фаза образуется на месте множественных трещин, как правило, вытянутых вдоль кристаллографических плоскостей алмаза (111). Графитовые нанопластины, разделенные алмазными промежутками, пересекаются между собой, образуя единую проводящую сеть.

6. Внутренняя структура лазерно-индуцированных нитей состоит из графитовых нанопластин, сгруппированных в сегменты длиной несколько микрон, которые квазипериодически распределены вдоль нити. Скорость транслирования лазерного фокуса и энергия импульса оказывают влияние на толщину нанопластин и период микросегментов. Интегральная проводимость лазерно-индуцированных нитей возрастает при уменьшении периода микросегментов.

Личный вклад автора:

Автор принимал участие в планировании и проведении большинства экспериментов по лазерному микроструктурированию объема алмаза. Автор самостоятельно проводил подготовку образцов для термической обработки, механической полировки, электрофизических измерений, микроскопических исследований на растровом электронном микроскопе (Scanning Electron Microscopy – SEM) и атомно-силовом микроскопе в режиме сканирующей микроскопии сопротивления растекания (Scanning Spreading Resistance Microscope – SSRM). Эксперимент по термической обработке алмазных образцов проведен автором самостоятельно. Автор лично проводил измерения вольт-амперных характеристик лазерно-индуцированных нитей, а также расчеты интегрального удельного сопротивления нитей. Автор принимал участие в процессе получения изображений лазерно-модифицированного материала посредством SEM и SSRM. Автором самостоятельно проводился количественный анализ внутренней структуры лазерно-модифицированной областей на основе SSRM- и SEM-изображений. Автор принимал участие в анализе спектров комбинационного рассеяния.

Апробация работы: Изложенные в диссертационной работе научные результаты докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях: 23th Annual International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'15 (Faro, Portugal, 2015), V Международная научная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, Россия, 2016); RACIRI Summer School (Repino, Russia, 2016), 28th International Conference on Diamond and Carbon Materias (Göteborg, Sweden, 2017), IX Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Нанодиагностика-2017 (Рязань, Россия, 2017).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 8 работ, в том числе 3 статьи в зарубежных научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus и перечень ведущих рецензируемых журналов рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, литературного обзора; четырех глав, включающих описание материалов и методов исследования, а также содержащих анализ оригинальных экспериментальных результатов; заключения, списка публикаций автора и

перечня цитируемой литературы. Работа изложена на 126 страницах и содержит 36 рисунков, 127 источников литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы научной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту, раскрыта новизна и практическая ценность полученных результатов, представлена информация о научных статьях, в которых изложены основные результаты диссертационного исследования, приведено краткое описание структуры диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор, содержащий два параграфа. В параграфе 1.1 описываются свойства алмаза и основные области его применения. В частности, сделан акцент на уникальной способности sp^3 -гибридизированной решетки алмаза перестраиваться в sp^2 -гибридизированную решетку графита под влиянием внешних воздействий. Описываются метод термической обработки и метод ионной имплантации, позволяющие формировать графитизированные слои на поверхности и в приповерхностной области алмазного кристалла. В параграфе 1.2 описывается лазерный способ формирования графитизированных структур в алмазном кристалле. Приведено описание особенностей лазерно-индуцированного фазового перехода на поверхности и в объеме алмазного кристалла. В параграфе 1.3 подробно описывается явление лазерно-индуцированной волны графитизации в объеме алмаза.

Во **второй главе** описаны материалы и методы исследования; приведено описание экспериментальных установок и методик подготовки образцов. В параграфе 2.1 дано описание материалов исследования, в качестве которых использовались монокристаллические алмазные кристаллы размером $\sim 1 \times 1 \times 5$ мм³, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). Две пары противоположных граней алмазных образцов имели ориентацию (100) и (110). Приводится описание метода механической полировки, посредством которого получали сечения алмазных образцов. В параграфе 2.2 приведено подробное описание схемы экспериментальной лазерной установки. В качестве источника излучения использовался титан-сапфировый лазер (Spectra Physics),

состоящий из генератора "Tsunami" и регенеративного усилителя "Spitfire". Система генерировала лазерное излучение на длине волны 800 нм, с частотой следования импульсов 100 и 1кГц, длительностью импульсов 140 фс, 1 пс и 5 пс. В параграфе 2.3 подробно описывается методика измерения удельного сопротивления лазерно-индуцированных нитей в объеме алмаза. В параграфах 2.4–2.6 описываются методы сканирующей микроскопии сопротивления растекания, растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

В третьей главе представлены оригинальные экспериментальные результаты по исследованию особенностей распространения лазерно-индуцированной волны графитизации в объеме алмаза в условиях фиксированного лазерного фокуса, а также его равномерного транслирования сквозь толщу кристалла.

В параграфе 3.1 исследована зависимость скорости фронта спонтанно распространяющейся волны графитизации от плотности энергии на ее фронте, длительности импульса и ориентации кристалла. Лазерное излучение, направленное перпендикулярно грани (100) или (110), фокусировалось внутрь алмазного кристалла на глубину ~ 70 мкм, после чего алмазный кристалл облучался серией импульсов $N \sim 1,5 \times 10^4$ в условиях фиксированного лазерного фокуса. Это вызвано первичной оптической пробой алмаза вблизи фокальной плоскости (положение $z=0$), после чего происходил спонтанный рост непрерывной нитевидной модифицированной области навстречу лазерному излучению (вдоль оси Z) (рисунок 1). Далее, сдвигая каждый раз фокальную область на новый немодифицированный участок алмаза, проводили серию аналогичных облучений при варьировании энергии в импульсе, ориентации кристалла ($\{110\}$ и $\{100\}$) и длительности импульса (5 пс, 1 пс, 140 фс). Процесс роста микроструктур регистрировался посредством CCD-камеры; полученные видеоданные использовались для расчета зависимости скорости фронта волны графитизации от координаты Z . После этого находили зависимость скорости волны графитизации от аксиальной плотности энергии на ее фронте. Как показано в [13] аксиальное распределение плотности энергии в лазерном луче описывалось формулой для Гауссовских пучков.

В параграфе 3.1.2 описываются экспериментальные результаты по зависимости скорости графитизации от плотности энергии на ее фронте,

длительности импульса и ориентации кристалла. На рисунке 1 показаны типичные экспериментальные зависимости скорости волны графитизации $v_{ei}(z)$ от координаты Z для разных значений энергии в импульсе. Следующие общие тенденции указывают на то, что скорость волны графитизации определяется плотностью энергии на ее фронте. Во-первых, скорость волны графитизации уменьшается с увеличением расстояния от фокальной плоскости (рисунок 1). Во-вторых, чем больше энергия в импульсе, тем на большее расстояние от фокальной плоскости сдвигается кривая $v_{ei}(z)$. Однако, мелкомасштабные флуктуации волны графитизации, которые отчетливо видны во вкладке рисунка, не могут быть объяснены флуктуациями плотности энергии.

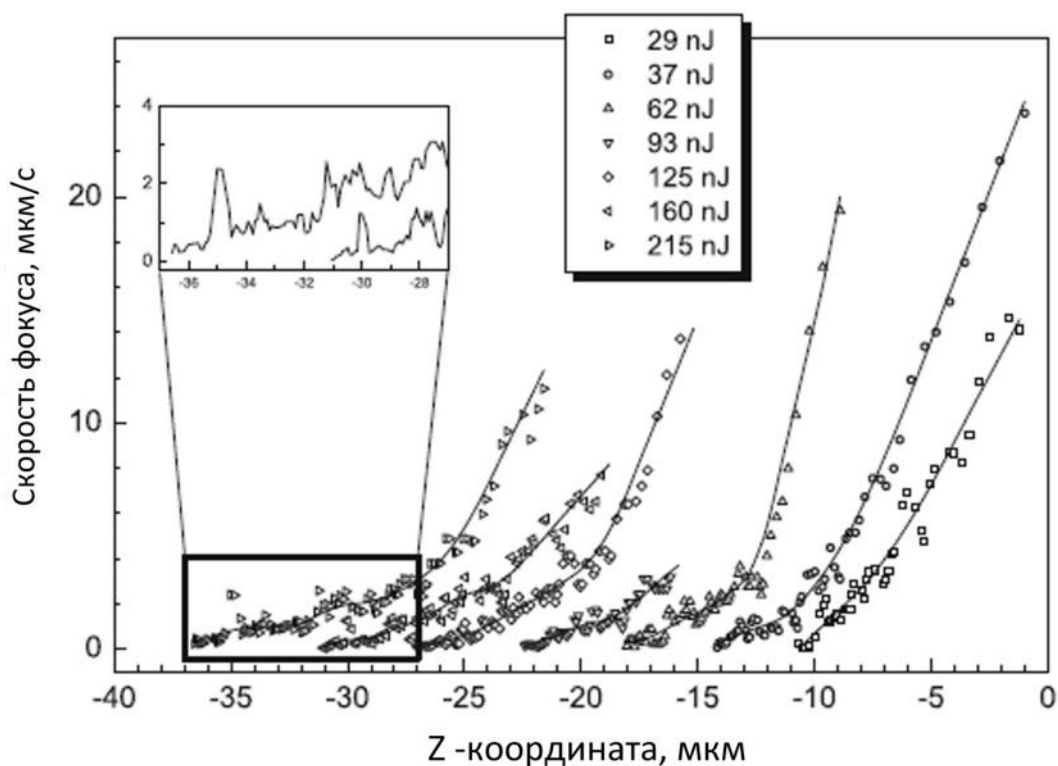


Рисунок 1 Экспериментальные зависимости скорости волны графитизации от Z -координаты ($v_{ei}(z)$, показано символами) и сглаженные монотонные кривые скорости графитизации ($v_i(z)$, показано сплошными линиями) для различных энергий в импульсе ($\tau=5$ пс, грань кристалла (110)). Во вкладке сверху показаны стохастические флуктуации скорости графитизации.

Используя многошаговую методику, подробно описанную в [13], было одновременно проанализировано множество экспериментальных зависимостей $v_{ei}(z)$, относящихся к разным энергиям в импульсе, ориентациям кристалла и длительности импульса. На рисунке 2 показана обобщенная зависимость измеренной скорости графитизации от локальной плотности энергии $V(F)$ для двух ориентаций лазерного пучка. Видно, что скорость волны графитизации в общем случае растет с увеличением плотности энергии на ее фронте в исследованном в диапазоне плотностей энергий (0,4–0,8 Дж/см²). Выявлено, что варьирование длительности импульса (5 пс, 1 пс, 140 фс), а также ориентации кристалла ((110) и (100)) оказывает незначительное влияние на скорость графитизации в исследованном диапазоне плотностей энергий.

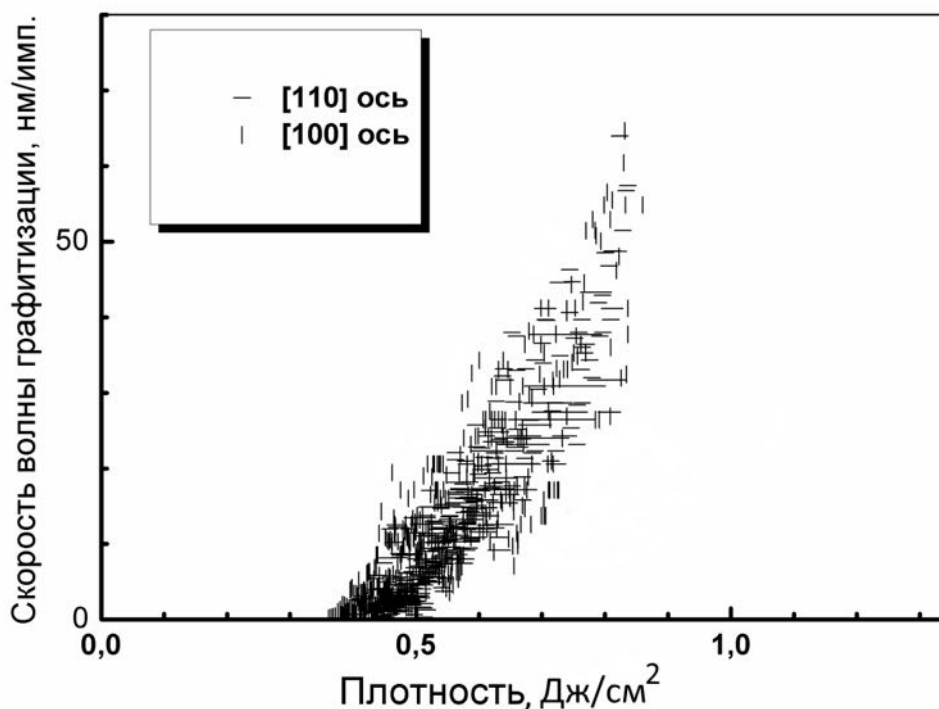


Рисунок 2. Измеренная скорость графитизации как функция аксиальной плотности энергии для двух ориентаций лазерного пучка ($\tau=5$ пс, $\lambda=800$ нм, $f=100$ Гц).

В параграфе 3.1.3 представлена модель трещино-обусловленного распространения лазерно-индуцированной волны графитизации в объеме алмаза. Предполагается, что процесс структурирования на фронте модифицированной области вызывает растрескивание алмаза, непосредственно

прилегающего к фронту модификации, вследствие существенной разности плотностей алмаза и графита. При этом растрескивание алмаза идет преимущественно вдоль плоскостей $\{111\}$, являющихся наиболее «слабыми» в алмазной решетке [14]. Возникающие трещины могут выступать в качестве активационных центров подобно другим дефектам структуры. В процессе облучения графитизированная область эффективно поглощает излучение и прогревает прилегающий к ней тонкий слой алмаза, инициируя процесс графитизации в уже имеющихся трещинах. От каждого активационного центра распространяется наномасштабная волна графитизации, которая движется от поверхности трещин главным образом в направлении $[110]$ с минимальной энергией активации E_a . Локализация процесса графитизации внутри микротрещин, возникающих вблизи границы структурирования, должна сопровождаться возникновением внутри облучаемой области множества тонких взаимопересекающихся графитовых нанопластин. Подробное описание модели графитизации трещино-обусловленного распространения лазерно-индуцированной волны графитизации приведено в [13].

В параграфе 3.2 представлены результаты исследования процесса распространения волны графитизации в объеме алмаза в условиях равномерного транслирования лазерного фокуса сквозь толщу кристалла. В эксперименте был создан набор графитизированных нитей в объеме алмаза ($\tau=140$ фс, $\lambda=800$ нм, $f=1$ кГц) при различных значениях энергии в импульсе (98 нДж–331 нДж) и скорости лазерного фокуса ($v_f=2,4\text{--}72$ мкм/с). Процесс микроструктурирования алмаза регистрировался посредством CCD-камеры, на основе видеоданных которой для каждого случая рассчитывалась скорость фронта растущей нити. В параграфе 3.2.1 выявлено, что существует некий начальный переходный период, в течение которого происходит самопроизвольное выравнивание скорости фронта нити со скоростью лазерного фокуса (рисунок 3). Это обуславливает то, что в дальнейшем лазерный фокус и фронт растущей нити начинают самосогласованно двигаться на некотором эффективном расстоянии (L_{eff}) друг от друга.

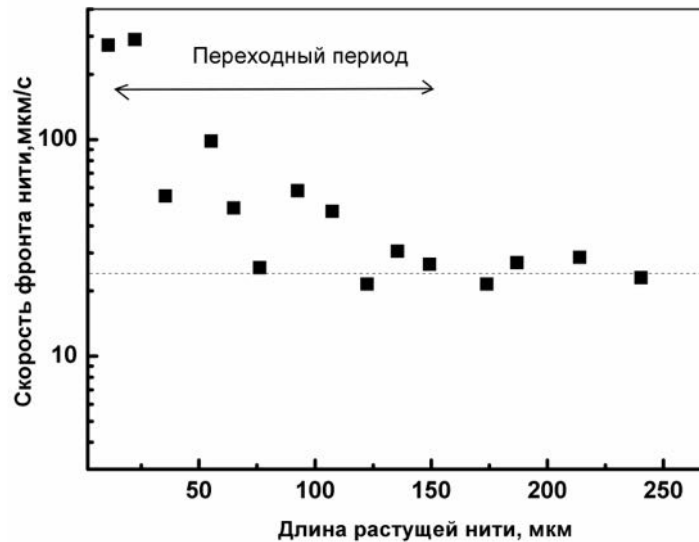


Рисунок 3. Зависимость скорости фронта растущей лазерно-индуцированной нити от ее длины ($E=331$ нДж, $v_f=24$ мкм/с).

Приводится описание методики по определению L_{eff} между синхроннодвигающимися фронтом растущей нити и лазерным фокусом. Посредством данной методики выявлено, что L_{eff} уменьшается с увеличением v_f (энергия в импульсе фиксирована) (рисунок 4а), тогда как увеличение энергии в импульсе при фиксированной v_f приводит к увеличению эффективной длины (рисунок 4 б).

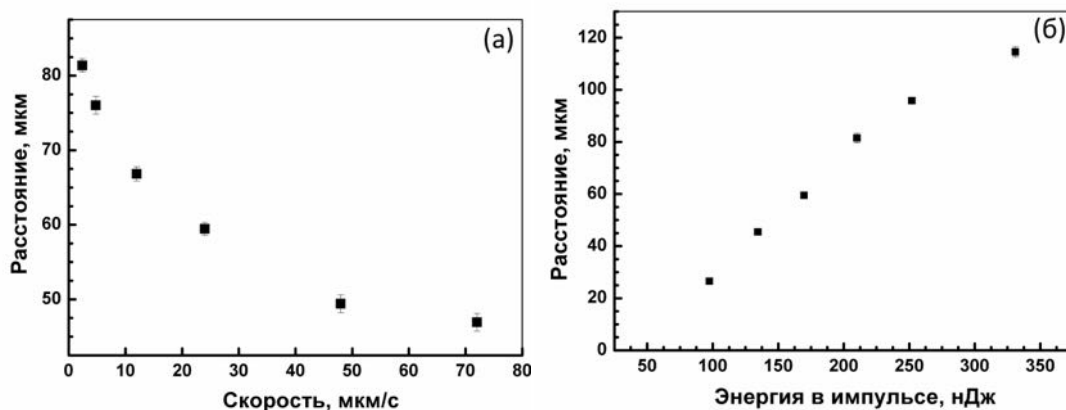


Рисунок 4. Зависимость эффективного расстояния между синхронно движущимися фронтом растущей нити и лазерным фокусом от: а) скорости лазерного фокуса ($E = 168$ нДж); б) энергии в импульсе ($v_f = 24$ мкм/с).

Используя экспериментальные результаты по эффективным расстояниям, рассчитывалось аксиальное распределение плотности энергии на фронте для каждой из нитей по формуле:

$$F = 2E/\omega^2(L)\pi, \quad \omega(L) = \omega_0(1+L^2/z_r^2)^{0.5},$$

где F – плотность энергии на эффективном расстоянии (L_{eff}) от фокальной плоскости; $\omega(z) = \omega_0(1+L^2/z_r^2)^{0.5}$ – радиус пучка на эффективном расстоянии от фокальной плоскости (L); $\omega_0 = 2.5 \mu m$ – минимальный радиус перетяжки лазерного пучка; $z_r^2 = \omega_0^2 \pi n / \lambda \approx 60 \mu m$ ($\lambda = 800 nm$) – Рэлеевская длина.

Обнаружено, что стабильное значение плотности энергии на фронте нити растет с увеличением скорости лазерного фокуса (рисунок 5а) и практически не зависит от энергии в импульсе (рисунок 5б). Обсуждается механизм синхронизации, базирующийся на зависимости скорости волны графитизации от локальной плотности энергии на ее фронте и реализующийся за счет изменения расстояний между движущимися лазерным фокусом и фронтом растущей нити.

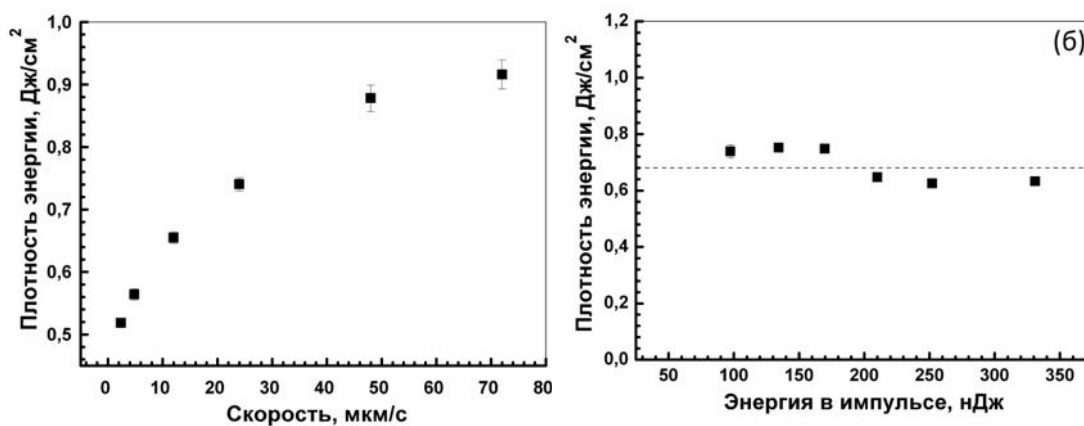


Рисунок 5. Зависимость аксиальной плотности энергии на фронте растущей лазерно-индуцированной нити от: а) скорости транслирования лазерного фокуса сквозь кристалл ($E = 168$ нДж); б) энергии в импульсе ($v = 24$ мкм/с).

В параграфе 3.2.2 установлено, что физическим критерием непрерывного распространения волны графитизации в объеме алмаза является превышение

или равенство скорости волны графитизации скорости лазерного фокуса. Выявлено, что при скоростях лазерного фокуса выше 36 мкм/с, упомянутый выше процесс выравнивания скорости фронта нити и скорости лазерного фокуса приводит к тому, что плотность энергии на фронте нити достигает и превышает порог оптического пробоя в алмазе, что обуславливает формирование прерывистой структуры нити. В этом случае скорость фронта растущей нити синхронизируется со скоростью лазерного фокуса за счет "прыжков" через алмазные промежутки. В параграфе 3.2.3 предложена модель расчета поперечных размеров лазерно-индуцированных нитей, основанная на предположении о том, что диаметр нити должен определяться радиусом, в пределах которого плотность энергии превышает минимальное значение плотности энергии ($\sim 0,45$ Дж/см²) [13], ниже которой превращение алмаза в графит становится невозможным. Сравнение расчетных значений диаметров нитей с экспериментально измеренными диаметрами нитей показало их хорошее соответствие в пределах ошибки измерения.

В четвертой главе приведены пионерские экспериментальные результаты по исследованию внутренней структуры лазерно-модифицированных областей в объеме алмаза различной конфигурации. Исследование внутренней структуры лазерно-модифицированных областей стало возможным после получения их поперечного сечения с помощью прецизионной механической полировки. Данные сечения детально исследовались с помощью таких высокоразрешающих методов как SEM и SSRM.

В параграфе 4.1 описываются результаты исследования внутренней структуры лазерно-графитизированной пластины, созданной в объеме алмаза посредством фемтосекундного лазерного излучения ($\tau=140$ фс, $\lambda=800$ нм, $f=1$ кГц). В параграфе 4.1.2.1 описываются результаты исследования поперечного сечения пластины посредством спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия). Обнаружено, что КР-спектры содержат интенсивный алмазный пик, сдвиг центра которого (1354 см⁻¹ вместо 1332 см⁻¹) указывает на сильное сжатие материала, а также относящиеся к графиту D-пик (1405 см⁻¹) и G-пик (1590 см⁻¹). Анализ D и G-пиков показал, что графит имеет нанокристаллическую структуру с размером зерен $\sim 2,9$ нм. В параграфе 4.1.2.2 представлены результаты исследования поперечного сечения пластины

посредством SEM и SSRM. Выявлено, что только малая часть алмаза (~16 %) трансформировалась в графит в зоне облучения. При этом графит локализован внутри множества микроскопических трещин, образуя графитизированные нанопластины толщиной ~40–100 нм, ориентированные вдоль плоскостей (111) и отделенные друг от друга алмазными промежутками (~300 нм) (рисунок 6). Большинство нанопластин было ориентировано практически перпендикулярно к центральной трещине, обусловленной, по-видимому, конфигурацией пластины (рисунок 6). В параграфе 4.1.2.3 приведено описание дополнительного эксперимента по термическому отжигу графитизированной пластины, в ходе которого удалось подтвердить, что алмазные участки между графитизированными трещинами не содержат графитовые включения. В параграфе 4.1.3 приводится анализ результатов: высказываются предположения о возможном пространственном расположении графитизированных нанопластин, образующих трехмерную проводящую сеть в объеме алмаза.

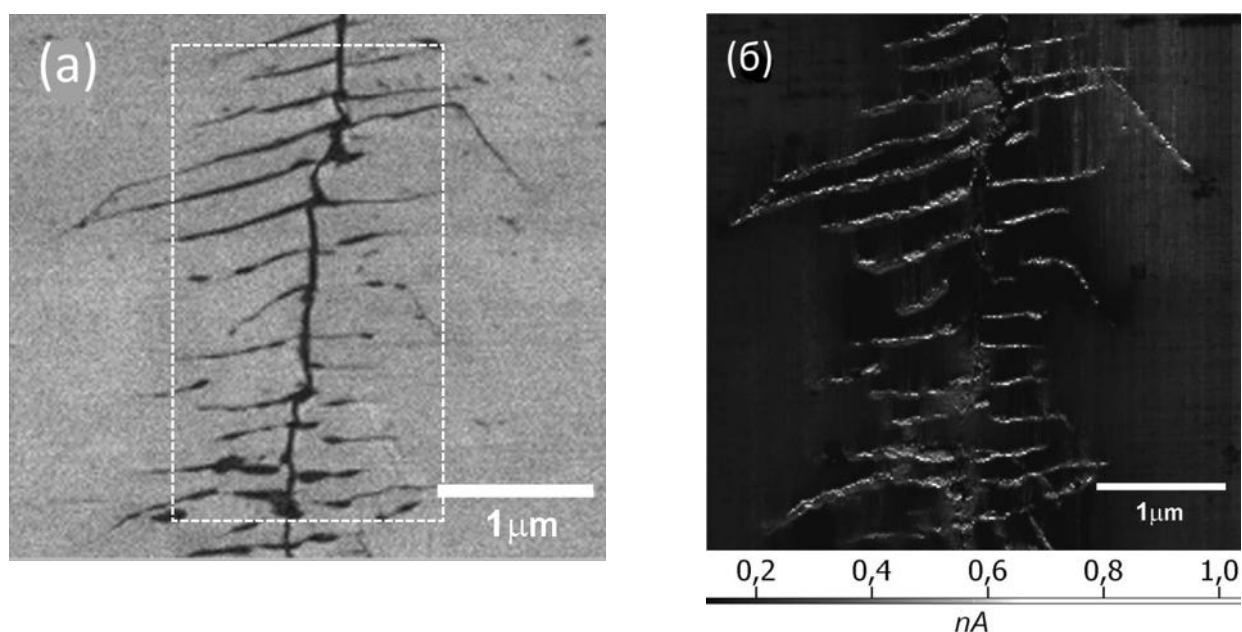


Рисунок 6. а) SEM-изображение участка поверхности поперечного сечения графитизированной пластины; б) SSRM-карта локальной проводимости поверхности того же самого участка сечения графитизированной пластины.

В параграфе 4.2 приведены результаты исследования внутренней структуры и проводящих свойств графитизированных нитей, созданных в

объеме алмаза посредством пикосекундного лазерного излучения ($\tau=5$ пс, $\lambda=800$ нм, $f=1$ кГц) при варьировании энергии в импульсе (0,22–1,6 мкДж) и скорости транслирования лазерного фокуса (2,4–120 мкм/с). В параграфе 4.2.2.1 приведено детальное описание внутренней структуры лазерно-индуцированных нитей. Согласно КР-спектроскопии, во всех случаях модифицированный материал содержит нанокристаллический графит с размером зерен 6–11 нм. Посредством SEM и SSRM выявлено, что аналогично случаю графитизированной пластины, графитовая фаза локализована внутри множественных трещин, разделенных алмазным промежутками (рисунок 7). Однако в случае лазерно-индуцированных нитей пространственное распределение графитизированных нанопластин в пределах сечений нитей имеет свои отличительные особенности. Обнаружено, что нить состоит из квазипериодически расположенных микросегментов, каждый из которых образован двумя “базовыми” наклонными трещинами ($\sim 35,4^\circ$), пространство между которыми заполнено квазипараллельными графитизированными нанопластинами, повернутыми на 90° вокруг оси нити относительно базовых трещин (рисунок 7). Приводится описание возможного трехмерного строения микросегмента.

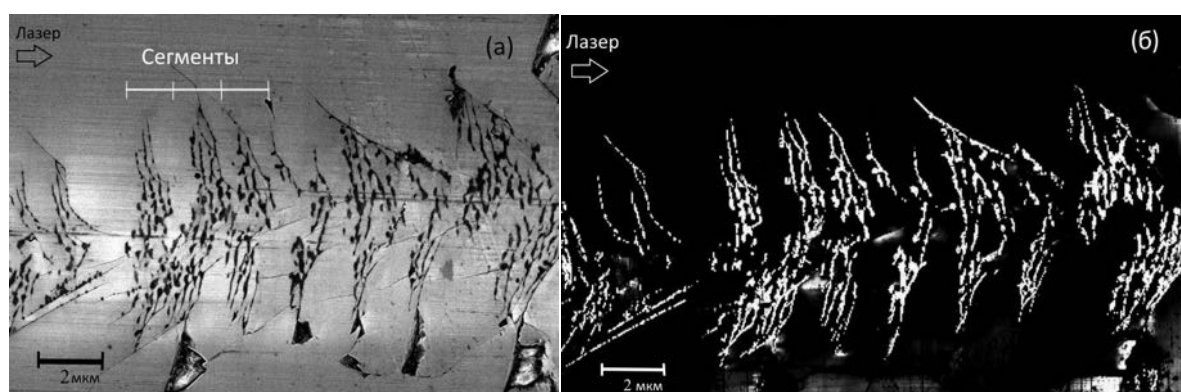


Рисунок 7 а) SEM-изображение небольшого участка продольного сечения нити ($v=36$ мкм/с, $E=0,4$ мкДж); б) SSRM-карта локальной проводимости поверхности того же участка.

Предложена методология количественной характеристики внутренней структуры нитей, изменяющейся при варьировании энергии импульса и скорости лазерного фокуса. В рамках данной методологии ключевыми

измеряемыми параметрами являлись средняя толщина графитовых включений и период микросегментов. Выявлено, что средняя толщина графитовых включений растет с увеличением скорости лазерного фокуса и плотности энергии на фронте растущей нити, тогда как увеличение энергии в импульсе, а также плотности энергии практически не влияет на данный параметр (рисунок 8 а, б). Аналогичным образом зависит от условий облучения и плотность энергии на фронте нити, что позволило предположить о существовании между двумя величинами прямой причинно-следственной связи.

Второй ключевой параметр, период микросегментов, изменяется немонотонно при варьировании условий облучения. Минимальное значение данного параметра достигается при некоторых средних значениях энергии импульса и скорости лазерного фокуса (рисунок 9).

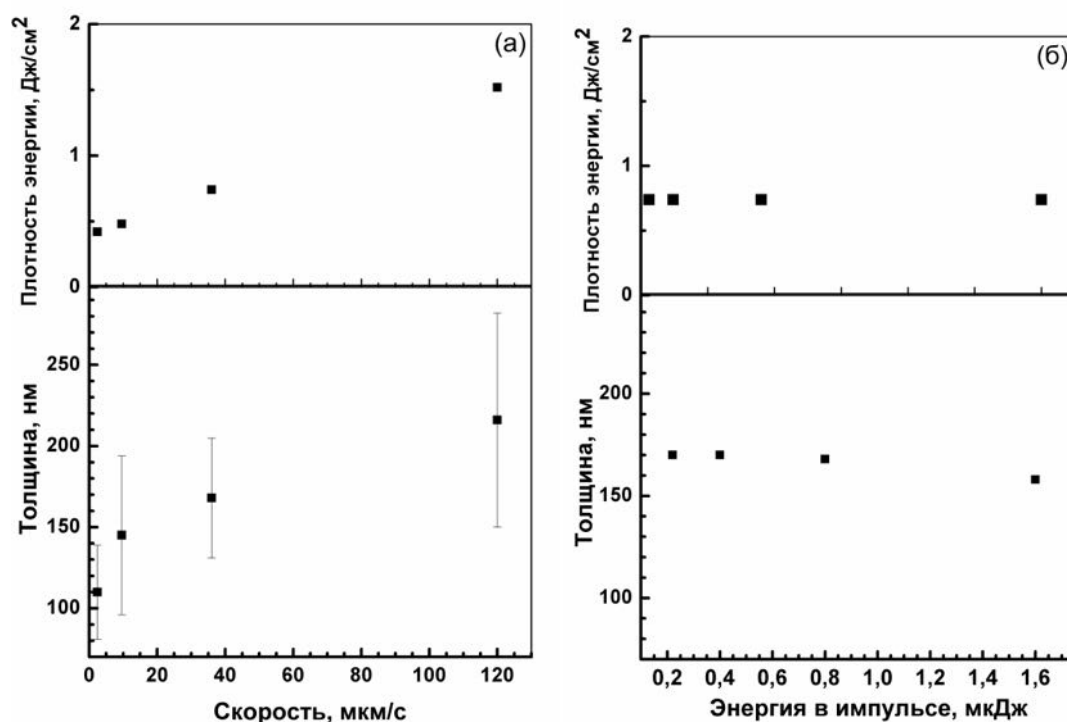


Рисунок 8. Зависимость толщины графитовых нанопластин от: а) скорости транслирования лазерного фокуса ($E=0,4$ мкДж) и стабильной плотности энергии на фронте нити; б) энергии в импульсе ($v_f=36$ мкм/с) и стабильной плотности энергии на фронте нити.

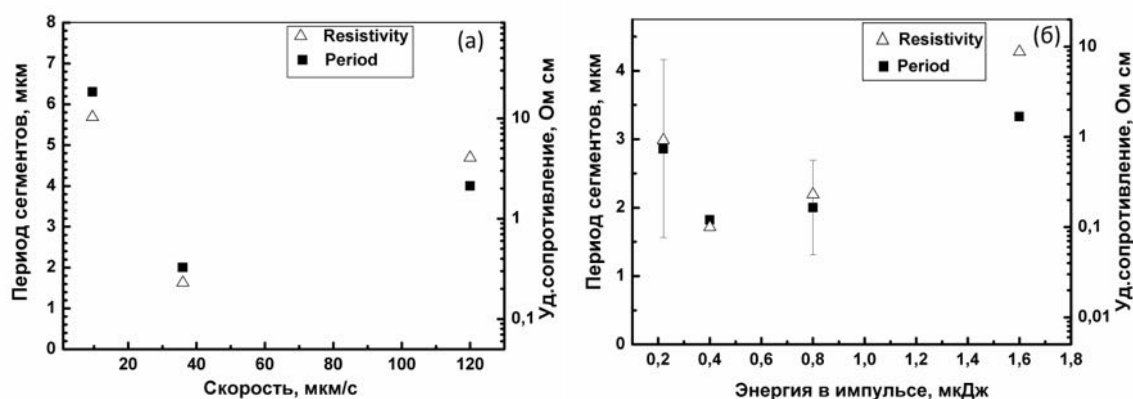


Рисунок 9. а) Зависимость периода микросегментов от а) скорости лазерного фокуса ($E=0.4$ мкДж) и стабильной плотности энергии на фронте растущей нити; б) энергии в импульсе ($v_f=36$ мкм/с) и стабильной плотности энергии на фронте растущей нити.

Аналогичная зависимость от условий облучения была зафиксирована и для удельного сопротивления нитей (п. 4.2.2.2). Это явилось основанием для выдвижения предположения о существовании причинно-следственной связи и между этими двумя параметрами: чем меньше период микросегментов, тем ниже удельное сопротивление нити (рисунок 10).

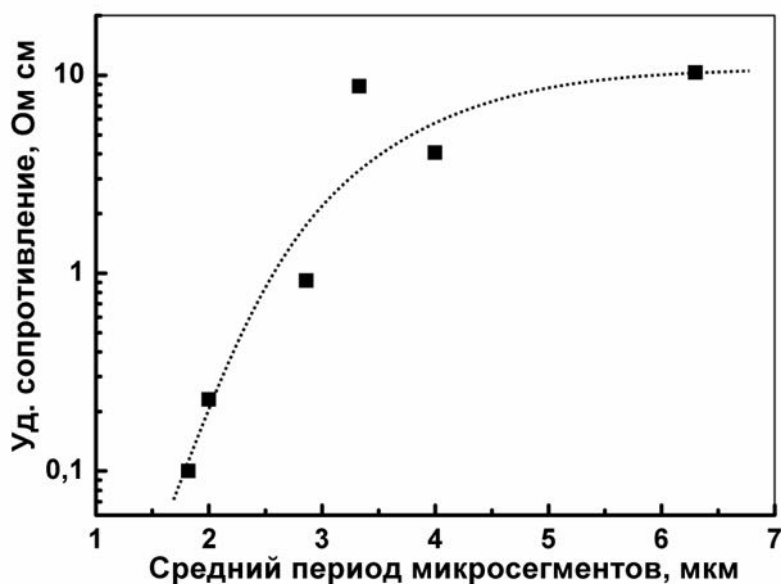


Рисунок 10. Зависимость интегрального удельного сопротивления лазерно-индуцированных нитей от периода микросегментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено, что при лазерном микроструктурировании объема алмаза лишь часть алмаза превращается в графит в зоне облучения, в результате лазерно-модифицированный материал в объеме алмаза представляет собой смесь графитовой и алмазной фаз. Графитовая фаза располагается предположительно внутри трещин ориентации $\{111\}$, формируя множество взаимно пересекающихся графитовых нанопластин, отделенных друг от друга алмазными промежутками и образующих единую проводящую графитовую сеть в объеме алмаза.
2. Обнаружено, что внутренняя структура лазерно-модифицированной области, имеющей конфигурацию нити, содержит графитизированные нанопластины, сгруппированные в сегменты размером в несколько микрон, которые квазипериодически расположены вдоль нити.
3. Впервые установлена взаимосвязь между внутренней структурой лазерно-индуцированных нитей и их интегральной проводимостью: чем чаще расположены сегменты во внутренней структуре нити, тем выше ее интегральная проводимость.
4. Впервые установлено, что в случае транслирования лазерного фокуса, существует начальный переходный период, в течение которого происходит синхронизация скорости фронта волны графитизации со скоростью движения лазерного фокуса. После чего, лазерный фокус и фронт растущей лазерно-индуцированной нити начинают двигаться на некотором постоянном расстоянии друг от друга, что обеспечивает стабильную плотность энергии на фронте растущей нити. Обнаружено, что данное эффективное расстояние зависит от энергии в импульсе и скорости транслирования лазерного фокуса сквозь кристалл. Впервые показано, что плотность энергии на фронте растущей лазерно-индуцированной нити зависит от скорости транслирования лазерного фокуса и практически не зависит от энергии в импульсе.

Список публикаций по теме диссертации

1. Graphitization wave in diamond bulk induced by ultrashort laser pulses / T.V Kononenko, E. V. Zavedeev, V. V. Kononenko, K. K. Ashikkalieva, V.I. Konov // Applied Physics A – vol. 119 – 2015. – P. 405–414.

2. Direct observation of graphenic nanostructures inside femtosecond-laser modified diamond / K. K. Ashikkalieva, T. V. Kononenko, E. A. Obraztsova, E. V. Zavedeev, A.A. Khomich, V.I. Konov // Carbon – vol. 102. – 2016. – P. 383–389.
3. Ashikkalieva, K. K. Graphitization wave in diamond induced by uniformly moving laser focus / K. K. Ashikkalieva, T. V. Kononenko, V. I. Konov // Optics and Laser Technology – vol. 107. – 2018. – P. 204–209.
4. Laser-induced graphitic nanostructures generated inside diamond bulk / K. K. Ashikkalieva, T. V. Kononenko, E. A. Obraztsova, E. V. Zavedeev // 23th Annual International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'15 – Faro, Portugal, 2015 – p.145.
5. Формирование графитовых наноструктур в объеме алмаза под действием фемтосекундного лазерного излучения / К. Х. Ашиккалиева, Т.В. Кононенко, Е.А. Образцова, Е.В. Заведеев // Сборник материалов V международной научной конференции по фотонике и информационной оптике / НИЯУ МИФИ – Москва, 2016. – С.83–84.
6. Ashikkalieva, K.K. Internal structure of laser-induced wires in diamond bulk / K. K. Ashikkalieva // Participants talks of RACIRI Summer School 2016 – Repino, 2016. – p.7.
7. Исследование внутренней структуры и электрических характеристик лазерно-индуцированных нитей в объеме алмаза / К.Х. Ашиккалиева, Т.В. Кононенко, Е.А. Образцова, Е.В. Заведеев и другие // IX Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанодиагностика-2017»: Сборник трудов IX Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению “Диагностика наноматериалов и наноструктур” РГРТУ – Рязань, 2017. - С. 139.
8. Kononenko, T. V. Laser - induced formation of buried electrodes in diamond detectors / T.V. Kononenko, K.K. Ashikkalieva, V.I. Konov // 3th International

Список литературы, цитируемой в автореферате

1. Konov, V. I. Laser in micro and nanoprocessing of diamond materials / V. I. Konov // *Laser Photonics*. – 2012. – № 6. – P. 739–766.
2. Хмельницкий, Р. А. Синтетический алмаз для электроники и оптики / Р.А. Хмельницкий, Н. Х. Талипов, Г. В. Чучева. – Москв: ИКАР, 2017. – 228 с.
3. Effect of the pulse duration on graphitisation of diamond during laser ablation / V. V. Kononenko, T. V. Kononenko, S. M. Pimenov, M. N. Sinyavskii, V. I. Konov, F. Dausinger // *Quantum Electronics*. – 2005. – Vol. 35, № 3. – P. 252–256.
4. Microstructuring of diamond bulk by IR femtosecond laser pulses / T. V. Kononenko, M. Meier, M. S. Komlenok, S. M. Pimenov, V. Romano, V. P. Pashinin // *Applied Physics A*. – 2008. – № 90. – P. 645–651.
5. Three-dimensional laser writing in diamond bulk / T. V. Kononenko, V. I. Konov, S. M. Pimenov, N. M. Rossukanyi, A. I. Rukovishnikov, V. Romano // *Diamond and Related Materials*. – 2011. – № 20. – P. 264–268.
6. A novel detector with graphitic electrodes in CVD diamond / A. Oh, B. Caylar, M. Pomorski, T. Wengler // *Diamond and related materials*. – 2013. – 38. – P. 9–13.
7. Kononenko, T. V. Diamond photonic crystals for the IR spectral range / T. V. Kononenko, P. N. Dyachenko, V. I. Konov // *Optics Letters*. – 2014. – № 39 (24). – P. 6962–6965.
8. Graphite distributed electrodes for diamond-based photon-enhanced thermionic emission solar cells / M. Girolami, L. Criante, F. Di Fonzo, S. Lo Turco, A. Mezzetti, A. Notargiacomo, M. Pea, A. Bellucci, P. Calvani, V. Valentini, D. M. Trucchi // *Carbon*. – 2017. – № 111. – P. 48–53.
9. Courvoisier, A. Inscription of 3D waveguides in diamond using an ultrafast laser [Электронный ресурс] / A. Courvoisier, M. J. Booth, P. S. Salter // *Applied Physics Letters*. – Электрон. дан. – 2016. – № 109. – P. 031109. – Режим доступа: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4959267>. – Загл. с экрана. – 01.06.2018.
10. Kononenko, T. V. Peculiarities of laser-induced material transformation inside diamond bulk / T. V. Kononenko, A. A. Khomich, V. I. Konov // *Diamond and related materials*. – 2013. – № 37. – P. 50–54.

11. Electrical and Raman-imaging characterization of laser-made electrodes for 3D diamond detectors / S. Lagomarsino, M. Bellini, C. Corsi, S. Fanetti, F. Gorelli, I. Lontos // *Diamond and related materials*. – 2014. – № 43. – P. 23–28.
12. Periodic metallo-dielectric structure in diamond / M. Shimizu, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, T. Yuasa, H. Homma, Y. Minowa // *Optics Express*. – 2009. – № 17(1). – P. 46–54.
13. Graphitization wave in diamond bulk induced by ultrashort laser pulses / T. V. Kononenko, E. V. Zavedeev, V. V. Kononenko, K. K. Ashikkalieva, V.I. Konov// *Applied Physics A*. –2015. – Vol.119, №2. – P. 405–414.
14. Theoretical strength and cleavage of diamond / R. H. Telling, C. J. Pickard, M. C. Payne, J. E. Field // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 84, № 22. – P. 5160–5163.