



Государственный научный центр Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов»
Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт»



НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ

108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Центральная, 7а; тел.: +7 (499) 272-23-13; факс: +7 (499) 400-62-60
e-mail: info@tisnum.ru; ОГРН 1025006036439; ИНН 5046054720; КПП 775101001

№ 25-03-17-107
от 17 марта 2025г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора

«Курчатовский институт»-

В.З. Мордкович
«17» марта 2025 г.

*на диссертационную работу Чэнь Цзяцзюня
«Структурная трансформация азотных примесных центров в алмазе под
действием ультракоротких лазерных импульсов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук по специальности 1.3.19 – Лазерная физика*

Диссертационная работа Чэнь Цзяцзюня «Структурная трансформация азотных примесных центров в алмазе под действием ультракоротких лазерных импульсов» посвящена изучению структурной трансформации разных азотных оптических центров в сильно поглощающих синтетическом и природном алмазах с высоким содержанием азота под действием ультракоротких лазерных импульсов различной энергии и времени экспозиции.

В контексте интенсивного развития квантовых и фотонных технологий, где миниатюризация оптических элементов рассматривается как одна из важнейших концепций, примесный алмаз с оптическими центрами зарекомендовал себя в качестве одного из наиболее перспективных хост-материалов. Это объясняется наличием в нем широкого набора оптических центров, диапазон излучения которых охватывает видимую и инфракрасную области спектра. При этом особый интерес вызывают азотные центры, отличающиеся высокой распространённостью и многообразием структурных форм. Множество фундаментальных и прикладных исследований показывает, что уникальные свойства таких центров, в сочетании с возможностью локальной лазерной модификации, открывают путь к созданию

007 4 12

принципиально новых элементов интегральной фотоники. Однако вплоть до настоящего времени основное внимание уделялось «чистым» или слабо азотсодержащим алмазам, тогда как высоко-азотсодержащие кристаллы с более сложным набором дефектных комплексов оставались вне фокуса детальных исследований, в связи с чем необходимо их дальнейшее систематическое исследование. Возник значительный пробел в понимании физических процессов, протекающих при воздействии ультракоротких лазерных импульсов на различные азотные дефектные комплексы, чем и обусловлена актуальность темы данной диссертационной работы. Новизна данного исследования заключается в систематическом изучении структурных трансформаций и формирования оптических азотных центров в алмазах с высоким содержанием примеси под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов. Такой подход позволяет изучить богатый спектр сложных дефектных центров, многие из которых способны демонстрировать более разнообразные спектрально-оптические свойства по сравнению с «классическими» NV-центрами в относительно чистых алмазах. Важным преимуществом является высокоточная трехмерная запись этих центров в объеме кристалла благодаря локальной многофотонной ионизации в фокальной области, инициируемой интенсивным лазерным излучением. Подобная «инженерия» азотных центров в объеме алмаза отражает современный тренд на создание трехмерных оптических схем и устройств квантовой информатики, где большое значение имеет надежность методов управления их пространственным распределением. Результаты проведенных экспериментов открывают перспективы целенаправленного формирования разнообразных дефектных комплексов, которые могут быть использованы для маркировки алмаза, а также для улучшения технологии изготовления оптических элементов на алмазной подложке. Таким образом, изучение закономерностей лазерно-индуцированной структурных трансформаций дефектных центров в высоко-азотсодержащем алмазе подчеркивает не только актуальность, но и высокую научно-техническую новизну представленной диссертационной работы.

Диссертационная работа написана на 130 страницах, включает 42 рисунка и 4 таблицы. Список литературы содержит 118 наименований. Структура диссертации следующая:

Во введении сформулирована цель работы, заключающаяся в определении условий и механизмов трансформации азотных оптических центров в высокоазотном синтетическом алмазе Ib-типа и в природном алмазе Ia-типа под действием фемтосекундных лазерных импульсов. Излагаются задачи, научная новизна, практическая значимость работы, выносимые на защиту положения, информация о достоверности и апробации на конференциях полученных результатов, личном вкладе автора и количестве публикаций по теме диссертации.

Глава 1 представляет собой обзор литературы по теме диссертации. В ней представлены оптические свойства наиболее распространенных азотных оптических центров. Рассмотрены основные методы модификации оптических центров в алмазе и кратко описаны их физические принципы. Приведены основные спектральные методы для изучения оптических характеристик примесных центров. Рассмотрены особенности взаимодействия лазерного излучения с примесным алмазом и кратко приведены механизмы возникновения различных дефектов в алмазе под воздействием лазерного излучения.

В главе 2 обосновывается выбор для исследований образцов из облученного электронами синтетического алмаза Ib-типа и природного алмаза Ia-типа. Уделено внимание используемым спектральным методам анализа оптических свойств облученных областей: инфракрасной спектромикроскопии, спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой областях и сканирующей конфокальной фотолюминесцентной спектромикроскопии.

В главе 3 приведены результаты исследований структурных трансформаций оптических центров в синтетическом алмазе Ib-типа под действием сфокусированного излучения лазера с фемтосекундными импульсами. Автор диссертации осуществляет разносторонний анализ изменений в спектре поглощения и фотолюминесценции, включая C-, NV- и N3-центры, возникающих при варьировании энергии и времени экспозиции лазерного облучения. На основе спектрофотометрических данных выявлен процесс локального обесцвечивания в области от 400 до 650 нм, обусловленный снижающейся концентрацией C-, NV⁰- и NV-центров. Чтобы подтвердить процессы трансформаций и оценить, насколько эффективно формируются новые оптические центры, в работе проведен сравнительный анализ ИК-поглощения исходных и облученных участков и обнаружено существенное уменьшение содержания C-центров в ~20 раз в локальной области, что свидетельствует об эффективности лазерной обработки. Далее, с помощью сканирующей фотолюминесцентной спектроскопии, автором исследовано пространственное распределение N3/N4- и NV-центров. Установлено, что при некоторых параметрах лазерных импульсов в облученном электронами и отоженном синтетическом алмазе наблюдается заметное увеличение интенсивности полос, связанных с центрами N3/N4, одновременно со снижением фотолюминесценции NV-центров. Сделан вывод о том, что в облученной зоне происходит агрегация C- и NV-дефектов в более крупные центры N3, в которой главную роль играют фотогенерируемые вакансионно-междоузельные пары. При этом спектр комбинационного рассеяния указывает на отсутствие критического повреждения алмазной решетки.

В заключительной части главы автор обсуждает вероятный механизм межзонной резонансно-усиленной многофотонной ионизации через дефектный уровень C-центра, приводящей к генерации электрон-дырочной плазмы, которая

при автолокализации способствует формированию вакансионно-междоузельных пар в алмазной решетке. Такие пары могут представлять собой мигрирующие затравочные комплексы для перестройки существующих дефектов, обеспечивая эффективную конверсию C-центров и NV-центров в H3-центры.

В главе 4 рассматриваются лазерно-индуцированные процессы структурной трансформации азотных оптических центров в природном алмазе Ia-типа, обладающем широким набором исходных дефектов (A, B1, N3, NV и др.). Автор подробно показывает, как при варьировании энергии сфокусированных фемтосекундных импульсов в кристалле могут возникать противоположные сценарии преобразований точечных дефектов: от агрегации из A- и B1-дефектов в H3/H4-центры до распада крупных азотных комплексов с формированием NV-центров. Такой двойкий характер поведения объясняется разной концентрацией фотогенерируемых вакансионно-междоузельных пар в зависимости от интенсивности облучения. При допороговых условиях ($E_{\text{pulse}} < 0.5$ мкДж) основным процессом оказывается присоединение вакансий к уже имеющимся азотным центрам A и B1, способствующее их агрегации в H3- и H4-центры. Однако при более высоких энергиях импульса резко возрастает число фотогенерируемых вакансий, что приводит к отрыву азотных атомов от крупных комплексов и их перераспределению в NV-дефекты при снижении общей энергии. Отмечаются также нелинейные эффекты, в результате которых зона наиболее сильной трансформации центров смещается значительно ближе к поверхности кристалла по сравнению с линейно рассчитанной глубиной. Таким образом, в данной главе показано, что даже в одном и том же высокоазотном природном алмазе доступна тонкая настройка примесно-дефектного состава при помощи ультракоротких лазерных импульсов. Результаты имеют очевидную практическую ценность для приложений в алмазных оптических элементах, предполагая, что путем оптимизации параметров облучения можно «переключать» тип оптических центров (H3/H4 или NV) и управлять их пространственным распределением без повреждения кристаллической решетки.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации. Далее оформлены список используемых сокращений, благодарности, и списки цитируемой литературы.

К основным результатам работы можно отнести следующие:

1. В сильнолегированном азотом синтетическом алмазе Ib-типа под действием 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 локальное обесцвечивание образца. Это обусловлено значительным уменьшением локальной концентрации C-центров и NV-центров при одновременном увеличении концентрации H3-

центров. Наблюдаемое изменение концентраций указывает на агрегацию С-и NV-центров в НЗ-центры с участием фотогенерируемых вакансионно-междоузельных пар. Данные процессы агрегации могут сопровождаться промежуточными этапами, включающими генерацию междоузельных атомов азота.

2. Коэффициент ИК-поглощения С-центров в сильнолегированном азотом синтетическом алмазе Ib-типа, а соответственно, и их концентрация, снижается пропорционально квадрату энергии импульсов фокусированного ($NA = 0.25$) фемтосекундного лазера с длиной волны 515 нм и энергией в диапазоне 0.6 – 1.6 мкДж. Этот эффект может быть обусловлен возникновением вакансионно-междоузельных пар в результате межзонного фотовозбуждения электрон-дырочной плазмы через двухфотонный промежуточный резонанс С-центра.
3. В природном алмазе IaAB-типа под действием фокусированного ($NA = 0.25$) излучения фемтосекундного лазера 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 НЗ, Н4-центры, а при более высоких энергиях излучения – распад крупных агрегированных центров в NV-центры с участием вакансий. Эти процессы объясняются присоединением вакансий к А- и В1-центрам при низких концентрациях фотогенерируемых вакансионно-междоузельных пар и «отщеплением» азот-вакансионных пар от крупных агрегированных центров при высоких концентрациях фотогенерируемых вакансионно-междоузельных пар. При этом фотогенерируемые атомы углерода в междоузлиях также могут отрывать атомы азота от крупных центров.

Достоверность полученных результатов основывается на согласии результатов с уже известными в литературе данными и логической непротиворечивостью результатов. Результаты опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science и входящих в список ВАК, а также прошли апробацию на 3 международных научных конференциях и семинарах в ФИАН.

Результаты диссертационной работы Чэнь Цзяцзюня имеют высокую научную и практическую значимость и могут быть использованы в будущих исследованиях на базе Физического института имени П. Н. Лебедева РАН, НИЦ «Курчатовский институт»-ТИСНУМ, Института спектроскопии РАН, Московского физико-технического института, и в других научных учреждениях и наукоемких производствах, связанных с изготовлением и использованием оптических элементов на алмазной матрице.

Несмотря на общую высокую положительную оценку, диссертационная работа Чэнь Цзяцзюня не лишена ряда недостатков. Имеется несколько вопросов и замечаний по оформлению и содержанию диссертации.

1. Недостаточно обоснован выбор конкретных образцов алмазов, исследованных в работе. В частности, синтетический алмаз типа Ib был дополнительно облучен электронами и в последующем отожжен для создания NV-центров. Указана концентрация С-центров, однако концентрация NV-центров не определялась. На Рис. 4.1, стр. 90 приведен спектр поглощения образца природного алмаза, на котором идентифицировано поглощение NV центров, но оценки их концентрации также не представлены.
2. На стр. 70 отмечается без ссылки на литературные источники, что «реальный диапазон поглощения С-центра находится приблизительно в пределах от 270 до 448 нм». В действительности, $\lambda \approx 271$ нм соответствует максимуму поглощения, а ширина полосы зависит от концентрации, температуры и чувствительности спектрометра, поэтому длинноволновая граница 448 нм не может считаться характерным значением для С-центров.
3. На стр. 54, рис.2.2. представлено фото образца природного алмаза типа IaAB ромбододекаэдрического габитуса. Однако в тексте ошибочно утверждается что этот алмаз представляет собой монокристалл с неправильной формой. В целом, термин «неправильная форма» неприменим к необработанным природным алмазам.
4. В спектре поглощения на рис. 3.6 очень высокий уровень шума по сравнению, например, с аналогичным спектром на рис. 4.2 для другого образца. Чем вызваны такие сильные помехи в сигнале? Являются ли пики в районе 1500 см^{-1} шумом или пиками поглощения, связанными с дефектами? Может ли при таком уровне шума ошибка измерения концентрации С-центров составлять менее 10%?
5. Недостаточно подробно описан механизм образования пары вакансии – междоузельный атом под воздействием лазерного излучения. Стоило бы более подробно описать эффект автолокализации горячих электронов и дырок, так как именно этот эффект приводит к «выбиванию» атома углерода из кристаллической решетки.
6. Имеются орфографические, синтаксические ошибки в тексте, нечеткость в использовании некоторых терминов, как например «агрегация», которых следовало бы избегать.

Тем не менее, приведенные замечания не снижают высокой научной ценности представленной работы и значимости ее вклада в развитие методов лазерной маркировки алмазов, а также в более глубокое понимание механизмов

трансформации азотных оптических центров, развитие новых методик локальной управляемой трансформации с микронным пространственным разрешением, что имеет важное значение для фотонных приложений.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации и корректно представляет достигнутые результаты.

Таким образом, диссертационная работа Чэнь Цзяцзюня «Структурная трансформация азотных примесных центров в алмазе под действием ультракоротких лазерных импульсов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, удовлетворяющую всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденными постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Чэнь Цзяцзюнь, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – Лазерная физика.

Доклад по материалам диссертации был сделан на заседании Ученого совета НИЦ «Курчатовский институт»-ТИСНУМ 13 марта 2025 года. Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на семинаре отделения структурных исследований НИЦ «Курчатовский институт»-ТИСНУМ 17 марта 2025 года.

Отзыв на диссертацию составлен:

Должность: заведующий лабораторией

Подразделение: лаборатория спектральных исследований,

Степень, звание: кандидат физ.-мат. наук

Телефон: 8 (495) 851 08 55

адрес электронной почты: denisovyn@tisnum.ru

_____ Денисов Виктор Николаевич

Должность: старший научный сотрудник

Подразделение: лаборатория алмазной электроники

Степень: кандидат физ.-мат. наук

Телефон: 8 (495) 851 05 63

адрес электронной почты: anton.golovanov2012@gmail.com

_____ Голованов Антон Владимирович

Адрес: ФГБНУ "Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов" НИЦ "Курчатовский институт", 108840, Москва, город Троицк, улица Центральная, дом 7а.

СПИСОК

основных работ сотрудников ведущей организации Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», по теме защищаемой диссертации в рецензируемых журналах за последние 5 лет:

1. Гибридное фотовозбуждение сверхчистого алмаза фемтосекундными лазерными импульсами среднего ИК-диапазона. С.И. Кудряшов, Н.А. Смирнов, С.Г. Буга, В.Д.Бланк, П.П. Пахольчук, Н.И. Буслеев, Н.В. Корнилов. *Письма в ЖЭТФ*, том 120, вып. 5, (2024) с. 340 – 345. DOI: 10.31857/S0370274X24090049.
2. Электрические свойства сильно легированных азотом синтетических монокристаллов алмаза, выращенных при высоком давлении и температуре. С.Г.Буга, И.Н. Куприянов, Ю.М. Борздов, М.С. Кузнецов, Н.В. Лупарев, С.А.Носухин, Б.А. Кульницкий, Д.Д.Приходько, Ю.Н. Пальянов. *Физика и техника полупроводников*, 58, вып. 8 (2024) 424-433.
3. С.Г. Буга, Н.В. Корнилов, М.С. Кузнецов, Н.В. Лупарев, Д.Д. Приходько, С.А. Тарелкин, Т.Е. Дроздова, В.Д.Бланк. Высокотемпературный светоизлучающий алмазный р-і-п-диод на азот-вакансионных центрах люминесценции. *Письма в ЖТФ*, 2024, том 50, вып. 5, с39-42. DOI: 10.61011/PJTF.2024.05.57184.19778
4. S. G. Buga ; G. M. Kvashnin ; M. S. Kuznetsov ; N. V.Kornilov; N. V. Luparev ; D. D. Prikhodko ; S. A. Terentiev; V. D. Blank. Hall measurements on nitrogen-doped Ib-type synthetic single crystal diamonds at temperatures 550–1143 K. *Appl. Phys. Lett.* 124, 102107 (2024). DOI:10.1063/5.0180183, Q1
5. S.G. Buga, V.A. Kulbachinskiy, G.M. Kvashnin, M.S.Kuznetsov, S.A. Nosukhin, E.A. Konstantinova, V.V. Belov,D.D. Prikhodko. Effect of thermobaric treatment on magnetic and superconductive properties of HPHT-grown nitrogen-doped diamond crystals. *Diamond & Related Materials* 142 (2024) 110759. DOI:0.1016/j.diamond.2023.110759.Q2
6. The Study of the Efficiency of Nitrogen to Nitrogen Vacancy(NV)-Center Conversion in High-Nitrogen Content Samples. S.V. Bolshedvorskii, S.A. Tarelkin, V.V. Soshenko, I.S. Cojocar, O.R. Rubinas, V.N. Sorokin, V.G. Vins, A.N. Smolyaninov, S.G. Buga, A.S. Galkin, T.E. Drozdova, M.S.Kuznetsov, S.A. Nosukhin, and A.V. Akimov. *Phys. Status Solidi RRL* 2023, 2200415 .DOI:10.1002/pssr.202200415.Q1

7. Измерения удельного сопротивления легированным азотом монокристаллов алмаза типа Ib методом Ван дер Пау с контактами Ti–Pt в интервале температур 573–1000 К. С.Г. Буга, Г.М. Квашнин, М.С. Кузнецов, Н.В. Корнилов, Н.В. Лупарев, М. Яо. *Физика и техника полупроводников*, 57 (5) 370 (2023), DOI:10.21883/FTP.2023.05.56206.4748
8. Nanometers-thick ferromagnetic surface produced by laser cutting of diamond. A. Setzer, P.D. Esquinazi, S. Buga, M.T. Georgieva, T. Reinert, T. Venus, I. Estrela-Lopis, A. Ivashenko, M. Bondarenko, W. Böhlmann and J. Meijer. *Materials* 15, (2022) 1014. Q2
9. Morphology of nanocarbon particles formed during the laser cutting and polishing of diamond. M.G. Bondarenko, N.I. Batova, A.P. Ivashenko, S.G. Buga, V.S. Shcherbakova, S.A. Terentiev. *Nanotechnol Russia* 17, 467–471 (2022). <https://doi.org/10.1134/S263516762204005X>
10. Двуслойные пластины из синтетических монокристаллов алмаза, легированных азотом, для высокотемпературных диодов шоттки n-типа. С.Г. Буга, А.С. Галкин, М.С. Кузнецов, Н.В. Корнилов, Н.В. Лупарев, Д.Д. Приходько, С.А. Тарелкин, В.Д. Бланк. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. Т. 65. Вып. 11, (2022), 27–33., DOI:10.6060/ivkkt.20226511.7y. Q3
11. On the formation of dense arrays of nitrogen–vacancy centers in synthetic single-crystal diamonds for quantum sensors. S.A. Tarelkin, S.V. Bolshedvorskii, S.G. Buga, T.E. Drozdova, A.S. Galkin, V.G. Vins, S.A. Nosukhin, M.S. Kuznetsov, D.D. Prikhod'ko, V.S. Shcherbakova, Z. Liu, H. Kuo, M. Yao. *Nanotechnol Russia* 17, 581–584 (2022). DOI: 10.1134/S2635167622040267
12. Oxygen-Containing Plasma Termination of the Surface of Diamond Detectors of High-Energy Protons for Leakage-Current Reduction. V.S. Shcherbakova, A.V. Golovanov, D.D. Prihodko, S.A. Tarelkin, M.G. Bondarenko, N.V. Luparev, S.G. Buga. *Nanotechnol Russia* volume 7, 571–575 (2022). DOI: 10.1134/S2635167622040218.
13. Weak electron irradiation suppresses the anomalous magnetization of N-doped diamond crystals. A. Setzer, P.D. Esquinazi, O. Daikos, T. Scherer, A. Pöppel, R. Staacke, T. Lühmann, S. Pezzagna, W. Knolle, S. Buga, B. Abel, and J. Meijer. *Phys. Status Solidi B* 2021, 2100395, Q2.
14. Intracenter dipole transitions of a hydrogen-like boron acceptor in diamond: oscillator strengths and line broadening. D.D. Prihodko, S.G. Pavlov, S.A. Tarelkin, V.S. Bormashov, S.G. Buga, M.S. Kuznetsov, S.A. Terentiev, S.A. Nosukhin, H.-W. Hübers, V.D. Blank. *Diamond and Related Materials*, 120 (2021) 108629, Q1.
15. Spatially controlled fabrication of single NV centers in IIa HPHT diamond. S.D. Trofimov, S.A. Tarelkin, S.V. Bolshedvorskii, V.S. Bormashov, S.Yu. Troshchev, A.V.

Golovanov, N.V. Luparev, D.D. Prihodko, K.N. Boldyrev, S.A. Terentiev, A.V. Akimov, N.I. Kargin, N.S. Kucin, A.S. Gusev, A.A. Shemchuk, Y.V. Balakshin, S.G. Buga, and V.D. Blank. *Optical Materials Express* Vol. 10, No. 1 (2020) 198-207, Q1.