

УДК 538.9

ИЗМЕНЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ АЛМАЗА ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ, СТИМУЛИРОВАННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ СУБНАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

С. И. Ченцов, И. И. Усманов, В. С. Кривобок

*С помощью *in situ* измерений спектров фотолюминесценции при температуре 77 К исследовано влияние импульсного лазерного излучения с длиной волны 532 нм на свойства монокристаллической алмазной пленки, содержащей оптически-активные SiV^- центры. Показано, что при длительности импульса 500 нс пороговая плотность энергии, при которой регистрируется перестройка SiV^- центров, составляет ~ 0.112 Дж/см². Перестройка сводится к падению интенсивности бесфононной линии излучения SiV^- центров по отношению к интенсивности сигнала комбинационного рассеяния света на оптических фонах алмазной матрицы. С увеличением энергии воздействующих импульсов до 0.540 Дж/см² эффект гашения люминесценции выходит на насыщение, а на поверхности пленки регистрируются следы абляции и/или графитизации. Обнаруженные эффекты объяснены локальным нагревом алмазной пленки за счет процессов трехфотонного поглощения света, при которых коэффициент поглощения резко зависит от энергии падающих импульсов.*

Ключевые слова: алмазы, фотолюминесценция, лазерное воздействие, центры окраски.

Введение. В настоящее время синтетические алмазы привлекают особенное внимание в качестве возможной оптической платформы для изготовления различных фото-

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: chencovsi@lebedev.ru.

оптических и фотоэлектрических устройств [1–10] благодаря своим уникальным свойствам, включающим большие ширины запрещенных зон, высокий показатель преломления и оптическую прочность. Реализация вышеописанных применений связана с использованием люминесцирующих центров в алмазе, таких, в частности, как вакансионные комплексы [11]. Поэтому вопрос формирования и последующей модификации свойств оптически-активных вакансионных комплексов представляет отдельный интерес [12–14].

Среди методов модификации оптических свойств алмаза одними из самых удобных являются методы лазерного воздействия, поскольку они позволяют *in situ* контролировать изменение спектров фотолюминесценции (ФЛ). С помощью лазерных методов воздействия предлагается реализовать различные практические приложения, от термодатчиков на основе люминесценции SiV^- центров [15, 16] до люминесцентных NV-маркеров в алмазах достаточной чистоты [17]. Несмотря на то, что технология лазерного воздействия на центры окраски в алмазе давно применяется, лежащие в ее основе потенциально нелинейные процессы фотовозбуждения и связанная с ними электронная динамика с последующими атомистическими преобразованиями, все еще плохо изучены и не до конца поняты [17]. В большинстве работ, посвященных лазерному воздействию, обсуждаются процессы, происходящие при комнатной температуре, в то время как возможная перестройка процессов фотовозбуждения при переходе к криогенным температурам остается недостаточно исследованной.

В данной работе приводятся результаты экспериментов, в которых при азотной температуре (77 K) осуществляется воздействие на центры окраски в алмазе с помощью лазерных импульсов субнаносекундной длительности. Результаты воздействия регистрируются *in situ* с помощью измерений спектров ФЛ. Из полученных данных следует, что при плотности энергии в импульсе на уровне 0.112 Дж/см^2 происходит падение интенсивности ФЛ SiV^- центров, которое выходит на насыщение при увеличении энергии воздействующих импульсов до 0.540 Дж/см^2 . Полученные экспериментальные данные объяснены на основе представлений о нелинейных процессах фотовозбуждения и связанном с ними неравновесным разогревом алмазной матрицы.

Образцы и эксперимент. Исследуемый образец представлял собой монокристалл алмаза, полученный методом НРНТ (high pressure-high temperature/ при высоком давлении и температуре), с нанесенной методом CVD (chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы) эпитаксиальной плёнкой, легированной кремнием. Толщина плёнки составляла 10 мкм (синтез подробно описан в [18]).

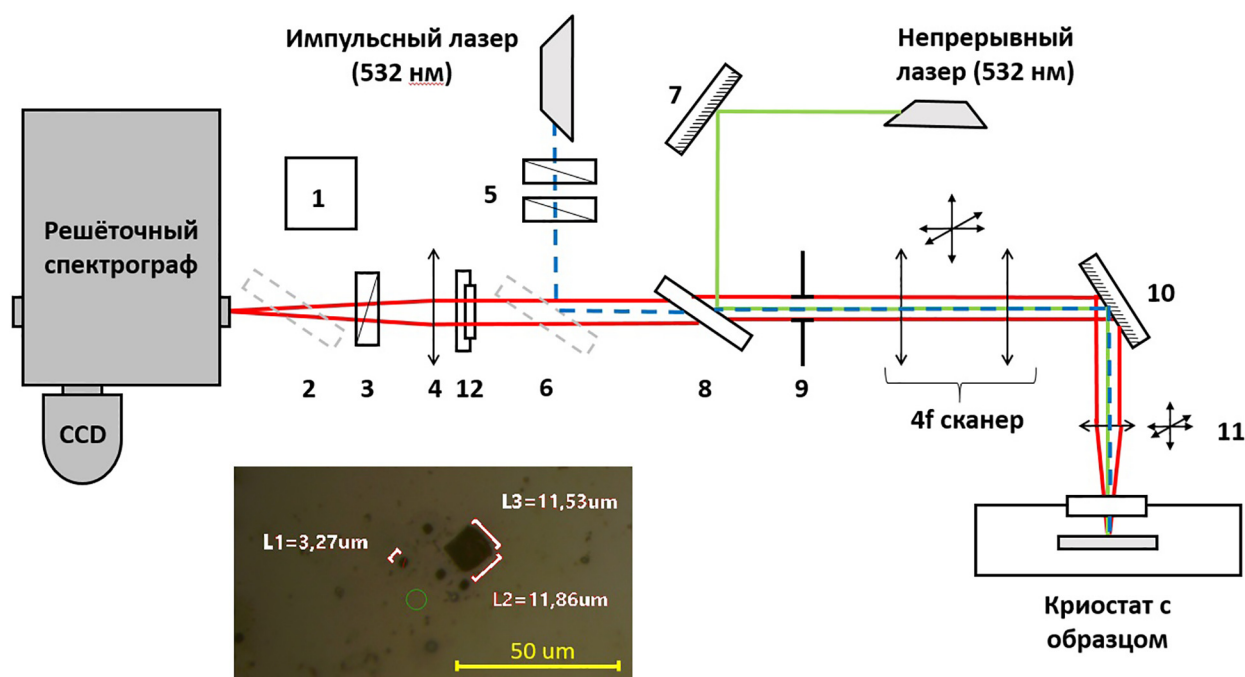


Рис. 1: Схема установки по исследованию импульсного лазерного воздействия на спектры стационарной ФЛ. 1 – камера; 2, 6 – откидные зеркала; 3 – поляризатор с четвертьволновой пластиной; 4 – корректирующая линза; 5 – поляризаторы для регулировки мощности; 7, 10 – зеркала; 8 – светоделительная пластина; 9 – диафрагма; 11 – микрообъектив; 12 – интерференционный фильтр. На вставке: изображение в оптический микроскоп поверхности образца после лазерного воздействия. Маркер $L1$ соответствует обычному кратеру, маркеры $L2$, $L3$ обозначают область, из которой произошло выкалывание кристалла.

Спектры ФЛ измерялись на установке, собранной по конфокальной схеме (рис. 1). Стационарным источником возбуждения ФЛ служил одномодовый непрерывный лазер, генерирующий излучение на длине волны 532 нм. Типичная плотность мощности стационарного возбуждения составляла $10^2 - 10^3$ Вт/см². Исследуемый образец монтировался на медный хладопровод вакуумного криостата, который давал возможность проводить оптические измерения в диапазоне температур 20–300 К. Подавляющее большинство экспериментов, представленных в данной работе, было выполнено при температуре 77 К. Лазерный пучок фокусировался на исследуемом образце тем же объективом, который собирал рассеянное излучение. Фокусировка лазерного пятна и его перемещение по образцу производились с помощью автоматизированного 4f-сканера. Размер пятна

на образце составлял 2–3 мкм. Лазерное излучение, отраженное от поверхности образца, обрезалось интерференционным фильтром. Неупруго рассеянный свет и излучение люминесценции подавались на вход спектрографа Acton 2500, оснащенного высокочувствительным CCD-детектором PyLoN 100B, спектральное разрешение которого не хуже $\sim 3 \text{ см}^{-1}$. Для визуализации лазерного пятна и люминесценции использовалась дополнительная камера, переключение на которую производилось с помощью откидного зеркала.

Для реализации эксперимента по лазерному воздействию в схему был встроен импульсный лазер, также работающий на длине волны 532 нм. Длительность импульсов составляла 500 пс, частота следования – 5 кГц. Энергия импульсов варьировалась в диапазоне от 0.04 до 22 мкДж. Излучение импульсного лазера заводилось с помощью откидного зеркала в криостат, фокусировалось на образце и отжигало его в течение 10 с ($5 \cdot 10^4$ импульсов). Затем зеркало 6 откидывалось и проводились измерения спектров стационарной ФЛ. Диаметр пятна отжигающего лазера на образце составлял ~ 3.3 мкм. Данная постановка низкотемпературного эксперимента позволяла в одном цикле измерений анализировать области, подвергшиеся лазерному воздействию разной интенсивности. Стоит отметить, что энергия импульсов, необходимая для разрушающего воздействия на алмазную пленку, могла несколько меняться в зависимости от положения лазерного пятна воздействующего лазера на ее поверхности.

Результаты и обсуждение. На рис. 2(а) представлены типичные спектры ФЛ алмаза, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм при комнатной (300 К, красная кривая), азотной (77 К, синяя кривая) и низкой (~ 20 К, чёрная кривая) температурах. В спектрах уверенно регистрируется излучение алмазных центров окраски, таких как NV^0 (2.155 эВ), NV^- (1.946 эВ) и SiV^- (1.684 эВ) [19]. Отметим, что линии NV^- и NV^0 центров относятся к излучению НТНР подложки, а не CVD-пленки. В свою очередь, излучение SiV^- центров относится только к CVD-пленке. На коротковолновом плече полосы излучения NV^0 центра расположена линия комбинационного рассеяния света (КРС) со спектральным сдвигом 1333 см^{-1} , соответствующим алмазу [20].

Эффект лазерного воздействия на люминесценцию алмаза (без признаков разрушений на поверхности) проявлялся в сравнительно узком диапазоне энергий воздействующих импульсов. При увеличении средней энергии импульсов воздействующего лазера спектр не менялся до определённой пороговой энергии, для которой регистрировалось тушение бесфоновой линии SiV^- центров. При этом интенсивность пика КРС оставалось неизменной. Обычно соответствующая энергия импульсов составля-

ла $\sim 4.56 \cdot 10^{-2}$ мкДж, что в условиях эксперимента отвечает поверхностной плотности ~ 0.456 Дж/см². Возникновения новых линий и/или сдвига спектрального положения, существующих в этом случае, не происходило. Отметим, что в воздухе при комнатной температуре поверхностная плотность ~ 1 Дж/см² близка к пороговой для наноабляции, если использовать излучение с близкой длиной волны 515 нм [21].

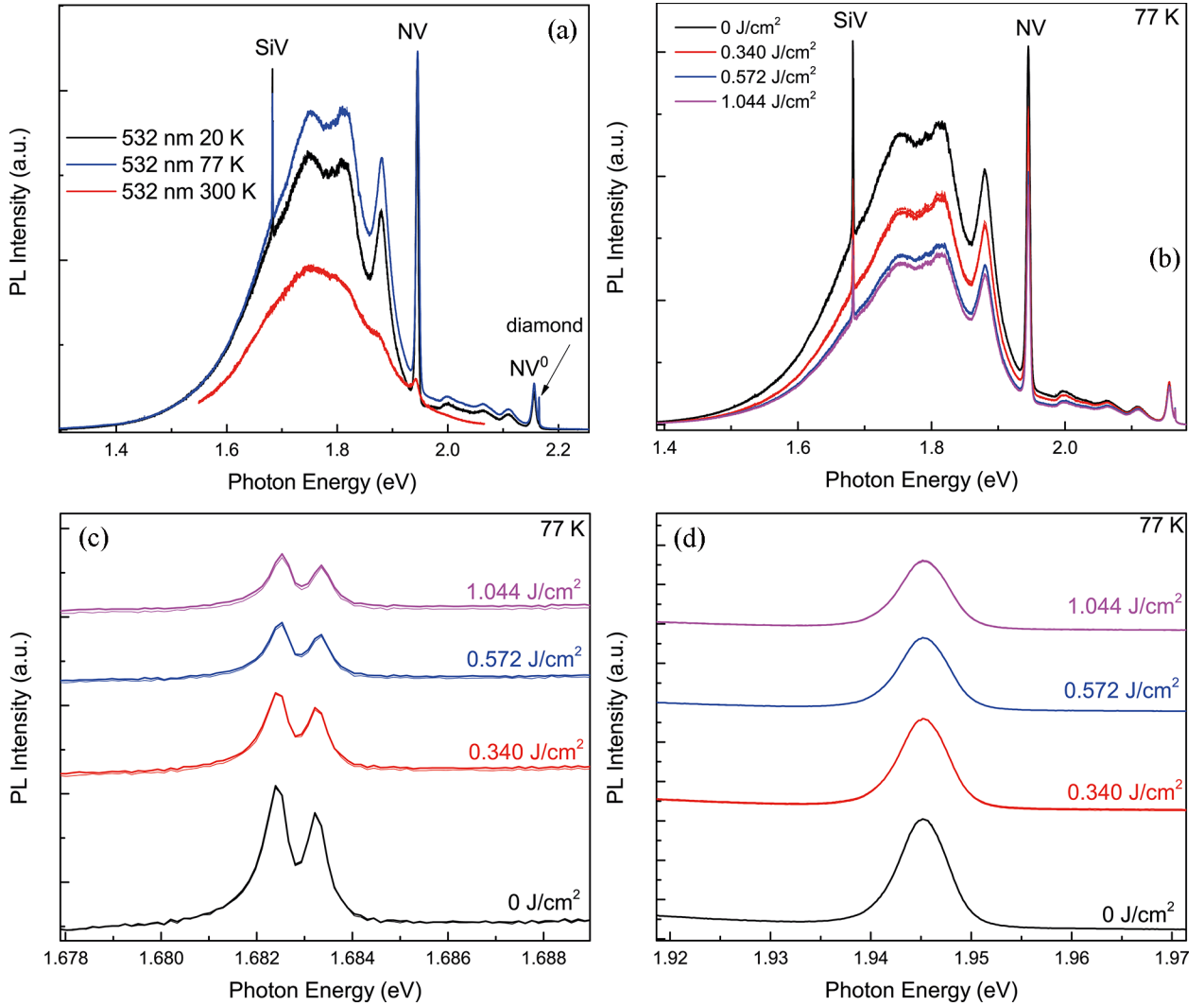


Рис. 2: (а) типичные спектры ФЛ при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм, записанные при температурах 20 К (чёрная кривая), 77 К (синяя кривая) и 300 К (красная кривая); (б) спектры ФЛ при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм при температуре 77 К до лазерного воздействия (чёрная кривая) и после. Плотности энергии воздействующих импульсов указаны на рисунке; (с), (д) фрагменты спектров с рисунка (б) в области излучения SiV^- и N^- центров, соответственно.

Неоднородность образца позволила также выявить разные сценарии воздействия лазерных импульсов при увеличении их энергии выше $4.56 \cdot 10^{-2}$ мкДж. Первый и наиболее распространенный состоял в появлении кратера на поверхности при достижении плотности энергии 0.456–0.572 Дж/см². Интенсивность ФЛ во всём спектральном диапазоне падала, но характерный набор линий излучения и их полуширина сохранялись неизменными. Второй сценарий состоял в выкалывании фрагмента образца, происходившем в довольно широком диапазоне энергий 0.228–0.572 Дж/см². Размер выколотой области превышал диаметр лазерного пятна на поверхности. Изменения поверхности, соответствующие каждому из описанных сценариев, показаны на вставке рис. 1. Каждый из описанных выше сценариев не противоречит имеющимся в литературе представлениям о механизмах воздействия лазерных импульсов. В вакууме главный механизм воздействия для излучения с длиной волны 532 нм должен определяться трехфотонным поглощением [21]. В случае первого сценария (формирование кратера) трехфотонное поглощение приводит к нагреву, затем графитизации и абляции материала [21]. Во втором сценарии, не описанном в литературе, после трехфотонного поглощения и нагрева ключевую роль играет тепловое расширение локальной области кристалла. В результате происходит выкалывание фрагмента кристалла. По-видимому, причиной существования разных сценариев и некоторого разброса пороговой энергии импульсов для их активации является изменение локальной дефектности алмазной пленки.

На основе предварительных экспериментов нами была отобрана точка на образце, в которой видимых разрушений на поверхности не регистрировалось при плотности энергии 1.044 Дж/см². Перестройка спектров излучения, наблюдаемая по мере увеличения энергии воздействующих импульсов, показана на рис. 2(b). Представленные спектры нормированы на интенсивность основного пика КРС в алмазе. Видно, что при энергии импульса 0.340 Дж/см² регистрируется резкое падение интенсивности SiV⁻. Увеличение энергии импульсов до 0.572 Дж/см² приводит к уменьшению интенсивности люминесценции SiV⁻ и NV⁻ центров. При увеличении энергии воздействующих импульсов от 0.572 Дж/см² до 1.044 Дж/см² относительная интенсивность линий SiV⁻ и NV⁻ меняется слабо.

В большинстве областей формирование кратера обычно регистрировалось при плотностях энергии, меньших 1.044 Дж/см². При образовании кратера интегральная интенсивность как сигнала ФЛ, так и сигнала КРС, падает, но характерный вид спектра ФЛ существенно не меняется. Отдельно следует отметить, что при всех энергиях воздей-

ствующих импульсов относительная интенсивность линии NV^0 центров практически не менялась.

На рис. 2(с), (d) показаны увеличенные фрагменты спектров в областях излучения SiV^- и NV^- центров, соответственно. Видно, что, несмотря на упавшую с увеличением плотности энергии воздействующего лазерного излучения, интенсивность изменений структуры линий, их формы и спектрального положения не происходит. Это означает, что не происходит заметного образования структурных неоднородностей в областях алмаза, подвергшихся лазерному воздействию.

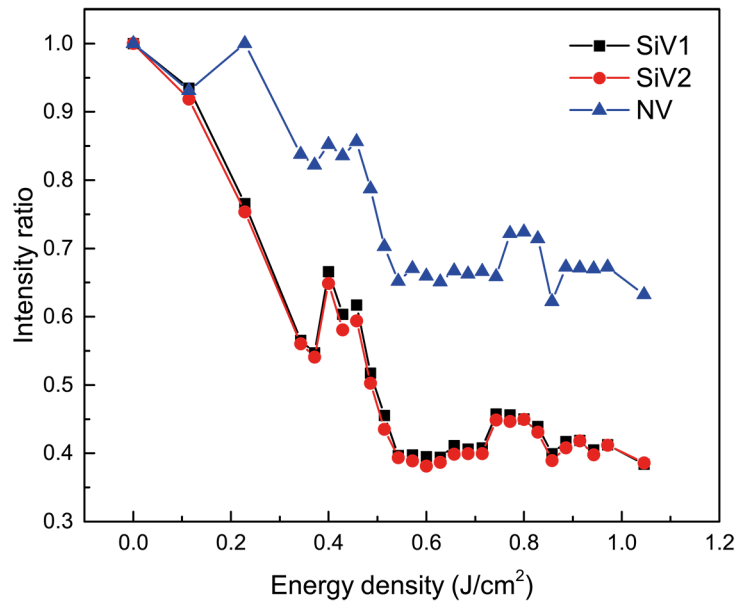


Рис. 3: Падение интенсивности люминесценции SiV^- и NV^- центров в результате воздействия на алмаз импульсным лазерным излучением с различной плотностью энергии. Сигнал ФЛ нормирован на интегральную интенсивность основного пика КРС алмазной матрицы. Для дублета SiV^- приведены две компоненты: $SiV1$ – длинноволновая компонента, $SiV2$ – коротковолновая. Длительность воздействующего импульса 500 пс, количество импульсов – $5 \cdot 10^4$, температура – 77 К.

На рис. 3 представлена зависимость нормированной на сигнал КРС интенсивности линий излучения SiV^- и NV^- центров от средней плотности энергии воздействующего лазерного импульса. Из рисунка видно, что для SiV^- центров падение интенсивности люминесценции начинается при энергиях импульса, меньших 0.112 Дж/см^2 , и резко ускоряется вплоть до 0.400 Дж/см^2 , где наблюдается незначительный рост до 0.480 Дж/см^2 , после чего интенсивность снова падает, пока не выходит на насыще-

ние при 0.540 Дж/см^2 . Обе компоненты дублета SiV^- демонстрируют идентичное поведение. Поведение относительной интенсивности NV^- центра качественно похоже на поведение SiV^- центров, однако падение интенсивности начинается со средней мощности импульса 0.372 Дж/см^2 и количественно менее выражено (падение интенсивности при насыщении в 1.53 раза, в сравнении с падением в 2.56 раза у SiV^- центров). Подобное различие объясняется различным пространственным положением излучающих центров: SiV^- центры относятся к CVD-плёнке и в первую очередь подвергаются воздействию, в то время как NV^- центры расположены глубже (в подложке) и на них воздействует расфокусированное и/или ослабленное трехфотонным поглощением излучение, которое характеризуется меньшей плотностью энергии.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, полученными при отжиге в вакууме монокристаллов алмаза, содержащих центры окраски NV [22] или SiV [23]. В обоих случаях интенсивность наблюдаемых линий ФЛ от центров NV/SiV падает при отжиге кристаллов выше температуры 800°C . При этом интенсивность линий ФЛ от NV^- падает гораздо стремительнее, однако лишь при температурах выше 1000°C [22]. В данной работе зафиксированное снижение интенсивности линии ФЛ NV^- слабее, чем для SiV^- , что можно объяснить тем, что NV центры расположены вдали от поверхности пленки, а значит не в фокусе лазерного излучения.

Падение интенсивности ФЛ излучения центров окраски в CVD-алмазе типичное явление, и наблюдалось, в частности, в работе [15] вместе с уширением линий и длинноволновым сдвигом. Однако последние два явления авторы [15] убедительно отнесли к эффектам от локального нагревания образца при измерении. Между лазерным воздействием и снятием спектров ФЛ в нашем эксперименте проходит достаточное время, чтобы локальный нагрев спал, что объясняет отсутствие уширения и спектрального сдвига в наших спектрах ФЛ. В работе [17] показано, что воздействие фемтосекундными импульсами на алмаз достаточно высокой чистоты приводит к усилению ФЛ NV центров из-за лазерной фотогенерации “междоузельно-вакансионных” пар Френкеля и их взаимодействия с замещающими атомами азота. Однако там же отмечено, что в случае CVD-алмаза подобного эффекта не наблюдается.

Основным механизмом, воздействующим на поверхность алмаза при облучении лазерным излучением, является трёхфотонное поглощение [21]. В отличие от однофотонного процесса, данное поглощение представляет собой нелинейный оптический эффект, и глубина поглощения (эффективного воздействия) резко зависит от энергии лазерного импульса. Выбранная в данной работе длительность лазерного импульса (500 пс), с од-

ной стороны, достаточна для установления локального термодинамического равновесия в подвергшейся воздействию области. С другой стороны, слишком мала для того, чтобы локальный разогрев был подавлен теплопроводностью даже с участием баллистических фононов. Это означает, что в результате трехфотонного поглощения за время лазерного импульса формируется перегретая область, латеральный размер которой порядка диаметра пятна, а глубина определяется фокусировкой и коэффициентом трехфотонного поглощения. При определяющей роли второго фактора глубина нагретой области будет резко зависеть от энергии импульса. Качественные оценки показывают, что уже при глубине поглощения ~ 10 мкм локальный разогрев решетки может быть вполне достаточен для образования пар Френкеля. Возникновение данных дефектов должно как приводить к перестройке существующих в кристалле центров окраски, так и сдвигать положение уровня Ферми. Эти процессы, по-видимому, и определяют наблюдаемые на рис. 2(b) изменения спектров ФЛ. Так как ширина линий излучения значительно не меняется, а соотношение интенсивностей между нейтральными (NV^0) и отрицательно заряженными (NV^- , SiV^-) центрами меняется существенно, можно утверждать, что сдвиг энергии Ферми действительно имеет место. При увеличении энергии импульса от ~ 0.112 Дж/см² до ~ 0.540 Дж/см² коэффициент трехфотонного поглощения увеличивается приблизительно в 25 раз и, следовательно, резко падает глубина поглощения. Поэтому эффект насыщения на рис. 3 можно трактовать как локализацию трехфотонного поглощения в приповерхностной части пленки, при которой воздействие на глубине несколько микрон (область, из которой также собирается люминесценция, возбуждаемая стационарным лазером) оказывается несущественным.

Заключение. Таким образом, в вакууме при температуре 77 К исследована перестройка центров окраски в алмазе, подверженном воздействию импульсного лазерного излучения с длиной волны 532 нм. Показано, что при длительности лазерного импульса 500 пс плотность энергии, при которой начинается перестройка SiV^- центров, составляет ~ 0.112 Дж/см². Перестройка приводит только к падению интенсивности бесфононной линии излучения SiV^- центров по отношению к интенсивности сигнала комбинационного рассеяния света на оптических фононах алмазной матрицы. Ширина линии излучения SiV^- центра остается неизменной. С увеличением плотности энергии воздействующих импульсов до ~ 0.540 Дж/см² эффект гашения люминесценции выходит на насыщение, а на поверхности пленки регистрируются следы разрушения. Установлено, что при разрушающем воздействии возможны два сценария – графитизация/абляция приповерхностной области пленки или выкалывание фрагмента кристалла, размер ко-

торого сопоставим с диаметром лазерного пятна на поверхности образца. Выявленные сценарии воздействия импульсного лазерного излучения с длиной волны 532 нм объяснены локальным нагревом алмазной матрицы за счет процессов трехфотонного поглощения света. Полученные результаты создают предпосылки для создания методов адресного воздействия и манипуляции спектром центров окраски в алмазах, необходимых для ряда приложений, связанных с алмазной фотоникой.

Авторы благодарны коллективу ИОФ РАН за изготовление исследуемого образца. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 24-72-00132).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] X. Guo, M. Xie, A. Addhya, et al., *Nature Communications* **15**(1), No. 8788 (2024). DOI: 10.1038/s41467-024-53150-3.
- [2] S. W. Ding, M. Haas, X. Guo, et al., *Nature Communications* **15**(1), No. 6358 (2024). DOI: 10.1038/s41467-024-50667-5.
- [3] V. Sedov, A. Martyanov, A. Neliubov, et al., *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **382**(2265), No. 20230167 (2024). DOI: 10.1098/rsta.2023.0167.
- [4] В. В. Кононенко, Е. В. Заведеев, М. А. Дежкина и др., *Квантовая электроника* **53**(1), 74 (2023). DOI: 10.3103/S1068335623170062.
- [5] Z. Ju, J. Lin, S. Shen, et al., *Advances in Physics: X* **6**(1), No. 1858721 (2021). DOI: 10.1080/23746149.2020.1858721.
- [6] А. К. Мартыанов, И. А. Тяжелов, А. Ф. Попович и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **51**(6), 47 (2024). DOI: 10.3103/S106833562460044X.
- [7] K. Liu, S. Zhang, V. Ralchenko, et al., *Advanced Materials* **33**(6), No. 2000891 (2020). DOI: 10.1002/adma.202000891.
- [8] Е. Е. Ашкинази, В. С. Седов, Р. А. Хмельницкий и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **43**(12), 65 (2016). DOI: 10.3103/S1068335616120101.
- [9] Д. Н. Совык, П. А. Пивоваров, М. С. Комленок и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **42**(2), 51 (2015). DOI: 10.3103/S1068335615020062.
- [10] Y. C. Chen, P. S. Salter, S. Knauer, et al., *Nature Photonics* **11**(2), 77 (2017). DOI: 10.1038/nphoton.2016.234.
- [11] Е. А. Екимов, М. В. Кондрин, *Успехи физических наук* **187**(6), 577 (2017). DOI: 10.3367/UFNe.2016.11.037959.
- [12] V. Sedov, K. Boldyrev, V. Krivobok, et al., *Physica Status Solidi (a)* **214**(11), No. 1700198 (2017). DOI: 10.1002/pssa.201700198.

- [13] V. Sedov, A. Martyanov, I. Tiazhelov, et al., *Diamond and Related Materials* **146**, No. 111169 (2024). DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111169.
- [14] V. V. Kononenko, I. I. Vlasov, V. M. Gololobov, et al., *Applied Physics Letters* **111**(8), No. 081101 (2017). DOI: 10.1063/1.4993751.
- [15] Y. Gao, J.-M. Lai, Z.-Y. Li, et al., *Applied Physics Letters* **124**, No. 091101 (2024). DOI: 10.1063/5.0184331.
- [16] A. M. Romshin, V. Zeeb, A. K. Martyanov, et al., *Scientific Reports* **11**(1), No. 14228 (2021). DOI: 10.1063/5.0184331.
- [17] S. I. Kudryashov, P. A. Danilov, N. A. Smirnov, et al., *Applied Surface Science* **575**, No. 151736 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151736.
- [18] V. Ralchenko, V. Sedov, V. Saraykin, et al., *Applied Physics A* **122**, 1 (2016). DOI: 10.1007/s00339-016-0343-x.
- [19] Y. N. Palyanov, Y. M. Borzdov, A. F. Khokhryakov, I. N. Kupriyanov, *Crystals* **9**, No. 300 (2019). DOI: 10.3390/cryst9060300.
- [20] S. Praver, R. J. Nemanich, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **362**(1824), 2537 (2004). DOI: 10.1098/rsta.2004.1451.
- [21] М. С. Комленок, В. В. Кононенко, В. М. Гололобов, В. И. Конов, *Квантовая электроника* **46**(2), 125 (2016). DOI: 10.1070/QEL15951.
- [22] J. O. Orwa, C. Santori, K. M. C. Fu, et al., *Journal of Applied Physics* **109**(8), No. 083530 (2011). DOI: 10.1063/1.3573768.
- [23] A. A. Khomich, E. S. Sektarov, K. N. Boldyrev, et al., *Optical Materials* **157**, No. 116206 (2024). DOI: 10.1016/j.optmat.2024.116206.

Поступила в редакцию 9 января 2025 г.

После доработки 29 января 2025 г.

Принята к публикации 30 января 2025 г.