ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

УДК 538.9

РОЛЬ ГОРЯЧЕГО ФОНОННОГО ПЯТНА ПРИ РАЗРУШАЮЩЕМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ПЛЕНКУ CVD-АЛМАЗА

С. И. Ченцов, А. И. Шарков, И. И. Усманов

С помощью in-situ измерения фотолюминесценции исследуются режимы импульсного лазерного воздействия на алмаз при низких температурах (77 K), при которых за счёт многофотонного поглощения в алмазной матрице формируется горячее фононное пятно. Показано, что горячее фононное пятно с температурой на уровне 300 *K приводит к тушению люминесценции SiV^- центров, сохраняя неизменной ширину линии излучения. Обнаружено, что при температуре* 1000 *K, вызванной возбуждением с плотностью энергии порядка* 0.5 *Дж/см^2, может происходить выкалывание фрагмента алмазной матрицы, сопровождающееся уширением линий люминесценции SiV^- центров.*

Ключевые слова: алмаз, многофотонное поглощение, фотолюминесценция, лазерное воздействие, центры окраски.

Введение. Химическая и физическая инертность алмаза [1, 2], вместе с превосходными оптическими свойствами центров окраски, позволяют реализовать высокочувствительные методы определения физических свойств в нанометровом масштабе. Последнее время активно обсуждаются методы воздействия на алмаз лазерным излучением, которые позволяют управлять свойствами содержащихся в нем центров окраски. В основе таких методов лежит довольно сложная (обычно сильно неравновесная) эволюция электронной и фононной подсистем алмаза, возникающая после поглощения лазерного импульса. Несмотря на существование целого ряда работ, где проводится тщательное изучение результатов лазерного воздействия на оптические и иные физические свойства

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

алмаза [3–8], многие особенности данного процесса, особенно при низких температурах, остаются не до конца выясненными. Это, в том числе, касается явлений, связанных с неравновесным теплопереносом.

Известно, что в кристаллах, находящихся при низких температурах, распространение тепловой энергии может происходить не в режиме теплопроводности, предполагающем установление локального теплового равновесия в области возбуждения, а путём распространения неравновесных акустических фононов. Режимы их распространения достаточно разнообразны и определяются, главным образом, рассеянием на дефектах решётки (изотопы, вакансии, примеси, дислокации, плоскости двойникования), причём длины свободного пробега могут достигать десятков и сотен микрон. При скорости баллистического распространения, равной скорости звука (в алмазе это до 20 мкм/нс для продольных и до 12 мкм/нс для поперечных акустических фононов), они способны быстро отвести энергию от области возбуждения, так что равновесная температура практически не меняется. Но это справедливо лишь при относительно малых уровнях возбуждения. При возрастании плотности мощности возбуждения, соответственно, возрастает число фононов, что, в свою очередь, приводит к возрастанию роли фонон-фононного рассеяния, в том числе неупругого. В результате скорость ухода неравновесных фононов снижается, поступающая энергия оказывается запертой вблизи области возбуждения, где, в результате, начинается формирование области локального теплового равновесия – так называемого горячего фононного пятна. При малых размерах температура в нём может достигать сотен кельвин, так что на его границе возможно возникновение значительных механических напряжений. Процесс формирования и дальнейшей эволюции горячего фононного пятна был теоретически рассмотрен в работе [9], где было показано, что этот процесс является пороговым, а также были предложены приблизительные оценки параметров возбуждения, необходимых для его формирования.

В данной работе мы исследуем режимы импульсного лазерного воздействия при низкой (77 K) температуре, при которой за счёт многофотонного поглощения на поверхности алмаза, выращенного при помощи химического осаждения из газовой фазы (CVD-алмаза), должно возникать горячее фононное пятно. Расчёты, выполненные с использованием известного формализма для описания неравновесной динамики фононной подсистемы [9], позволили определить сценарии воздействия, при которых оптическое возбуждение алмаза должно приводить к образованию горячего фононного пятна. Затем данные сценарии были реализованы в монокристаллической пленке CVD-алмаза,

содержащей оптически активные SiV^- центры. Степень воздействия контролировалась *in-situ* измерениями фотолюминесценции (ФЛ) SiV^- центров. Из полученных данных следует, что с ростом эффективной температуры в горячем фононном пятне, определяемой энергией воздействующих импульсов, наблюдается падение интенсивности ФЛ SiV^- центров, которое может сопровождаться выкалыванием фрагмента алмаза с размером, заметно превышающим пятно лазерного возбуждения.

Образцы и эксперимент. Для реализации выбранного сценария лазерного воздействия был изготовлен образец, представляющий собой эпитаксиальную плёнку толщиной 10 мкм, нанесённой методом CVD (chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы) на монокристалл алмаза, полученный методом HPHT (high pressure–high temperature/при высоком давлении и температуре). Эпитаксиальная плёнка содержала большую концентрацию SiV центров, и незначительную – остальных центров окраски. Алмазная подложка, наоборот, имела множество примесно-дефектных комплексов, однако SiV^- центров в ней не содержалось. Это позволяло разделять в спектрах ФЛ воздействие на алмазную плёнку (проявлявшееся в падении интенсивности излучения SiV^- центров), и воздействие на подложку (проявляющееся в падении интенсивности излучения остальных центров окраски). Синтез плёнки CVD-алмаза подробно описан в [10].

Для реализации эксперимента по лазерному воздействию на алмазную плёнку, приводящему к многофотонному поглощению [11], использовался импульсно-периодический лазер с длиной волны 532 нм и частотой импульсов 5 кГц. Порог появления многофотонного поглощения с ростом накачки контролировался по резкому уменьшению интенсивности лазерного излучения, прошедшего через образец. Лазерное излучение заводилось с помощью откидного зеркала в криостат, фокусировалось на образец и отжигало его в течение 10 секунд ($5 \cdot 10^4$ импульсов). Длительность лазерного импульса (500 пс) выбиралась таким образом, чтобы, с одной стороны, быть достаточной для установления локального термодинамического равновесия в подвергшейся воздействию области. С другой стороны, она слишком мала для того, чтобы локальный разогрев был подавлен теплопроводностью даже с участием баллистических фононов. Это означает, что в результате многофотонного поглощения за время лазерного импульса формируется перегретая область, латеральный размер которой порядка диаметра пятна, а глубина определяется фокусировкой и коэффициентом многофотонного поглощения.

Расчёты, сделанные в соответствии с теорией эволюции горячего фононного пятна [9], показывают, что в условиях нашего эксперимента (площадь лазерного пятна на образце $\sim$10 мкм^2, длительность импульса $\sim$0.5 нс) условия формирования горячего пятна достигаются при плотности энергии $\sim$0.5 Дж/см^2 за импульс. В этом случае температура к концу импульса при выделении энергии в слое глубиной 0.5 мкм может достигать 1000 K. Далее, эта область расширяется (до 3 мкм за 6 нс) и остывает до 615 K, а к концу своего существования расширяется до $\sim$40 мкм и остывает до температуры ниже 100 K. При большей глубине выделения энергии и/или меньшей плотности мощности существенно уменьшаются температура и глубина прогрева.

Эти результаты сравнимы с оценками в адиабатическом приближении (без учёта разбегания тепла) – для тех же параметров с учётом нелинейной теплоёмкости алмаза максимальная температура составляет $\sim$2000 K. А для плотности энергии $\sim$0.1 Дж/см^2 и глубине выделения энергии 5 мкм адиабатическая оценка даёт температуру $\sim$300 K, а оценки по теории [9] показывают, что область теплового равновесия может не сформироваться вовсе.

Для регистрации изменений, происходящих под действием лазерного пучка в алмазной матрице, мы использовали измерения спектров ФЛ. Измерение спектров ФЛ происходило по схеме “на отражение”. Образец, помещённый в криостат-таблетку (77 K) облучался стационарным лазерным излучением с длиной волны 472 нм. Размер пятна на образце составлял примерно 4 мкм. Фокусировка лазерного пятна и его перемещение по образцу производились с помощью автоматизированного 4f-сканера. В качестве детектора выступал спектрограф Acton 2500, оснащённый высокочувствительным CCD детектором PyLoN 100B, спектральное разрешение которого не хуже $\sim$3 см$^{-1}$. Более подробно схема и эксперимент описаны в [12].

Результаты и обсуждение. Для демонстрации отличия в оптических свойствах плёнки и подложки были проведены предварительные эксперименты с фокусированием на разную глубину при возбуждении 405 нм и комнатной температуре. Результаты представлены на рис. 1(a). Красная кривая 1 соответствует фокусировке на поверхности плёнки, чёрная кривая 2 – в глубине подложки. Видно, что при фокусировке на большую глубину, интенсивность линии SiV$^-$ центра падает в $\sim$100 раз. При этом возникает широкая полоса в 2.0–2.6 эВ, по-видимому, соответствующая состояниям H3 центров. Таким образом, удалось подтвердить разный дефектный состав эпитаксиальной плёнки и подложки.

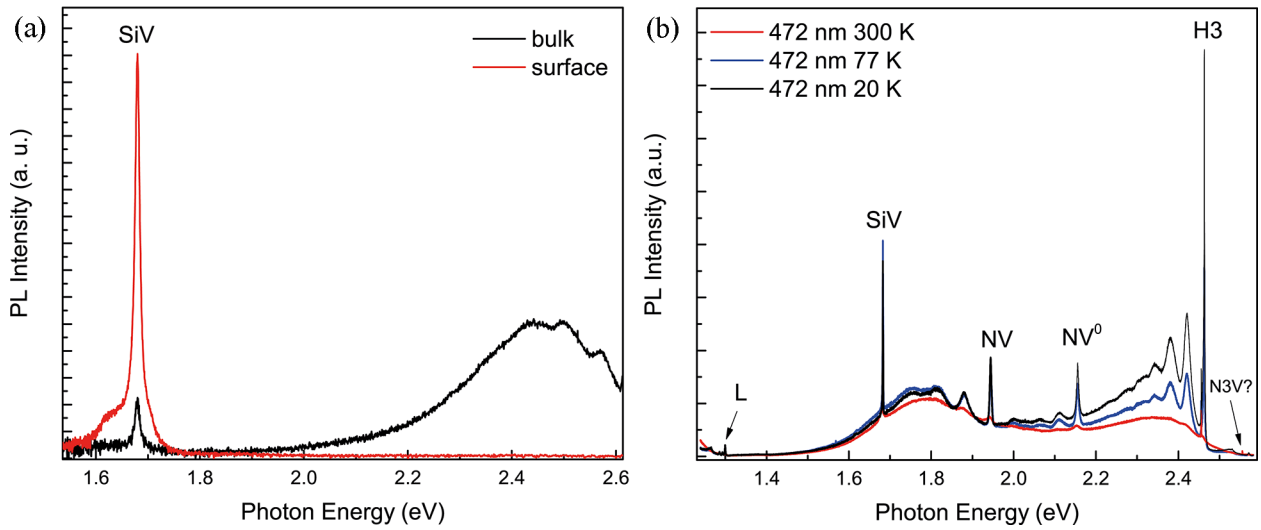

Рис. 1: *(a) спектры ФЛ в области излучения SiV центров для приповерхностной области (красная кривая* 1*) и в объёме образца (чёрная кривая* 2*). Возбуждение* 405 *нм, температура* 300 *K; (b) обзорные спектры ФЛ приповерхностной области при возбуждении* 472 *нм при температуре* 20 *K (чёрная кривая* 1*),* 77 *K (синяя кривая* 2*) и* 300 *K (красная кривая* 3*).*

На рис. 1(b) представлены спектры ФЛ, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 472 нм при комнатной (300 K, красная кривая 3), азотной (77 K, синяя кривая 2) и низкой (∼20 K, чёрная кривая 1) температурах. В спектрах уверенно регистрируется излучение примесно-дефектных алмазных центров, таких как H3 на 2.464 эВ (503 нм), NV^0 на 2.155 эВ (575 нм), NV^- на 1.946 эВ (637 нм) и SiV^- на 1.684 эВ (736 нм) [13]. Кроме того, присутствуют слабые особенности с бесфононным переходом (L) в районе 1.300 эВ (953 нм, линия с подобной длиной волны регистрировалась в микроалмазах [14], однако ей не была дана интерпретация) и ряда полос в районе 2.529 эВ (490 нм, скорее всего связаны с N3V центрами [13]). Отметим, что только линия SiV^- центров относится непосредственно к излучению CVD плёнки, в то время как остальные линии (NV^-, NV^0, H3) относятся к излучению HTHP подложки. Как видно из рис. 1, при уменьшении температуры происходит рост интенсивности линий ФЛ.

Неоднородность образца приводила к двум разным сценариям воздействия лазерных импульсов при увеличении их энергии выше $4.56 \cdot 10^{-2}$ мкДж. Первый, и наиболее распространенный, состоит в появлении кратера на поверхности при достижении плотности энергии 0.456–0.572 Дж/см^2. Подобное поведение можно объяснить в рамках представлений о многофотонном поглощении, которое приводит к нагреву поверхности

образца и последующей графитизации и абляции материала [11]. В этом случае интенсивность ФЛ во всём спектральном диапазоне падает, но структура линий излучения и их полуширина сохраняется неизменными. Более подробно этот эффект рассмотрен в [12]. Второй сценарий состоит в выкалывании фрагмента образца, происходящем в довольно широком диапазоне энергий 0.228–0.572 Дж/см^2. Размер выколотой области превышал в 7 раз диаметр лазерного пятна на поверхности. Во втором сценарии ключевую роль играет тепловое расширение локальной области кристалла, наступающее после нагрева, вызванного многофотонным поглощением. Причиной различного поведения поверхности образца под лазерным пучком, по-видимому, служит отличие в локальной дефектности различных областей плёнки.

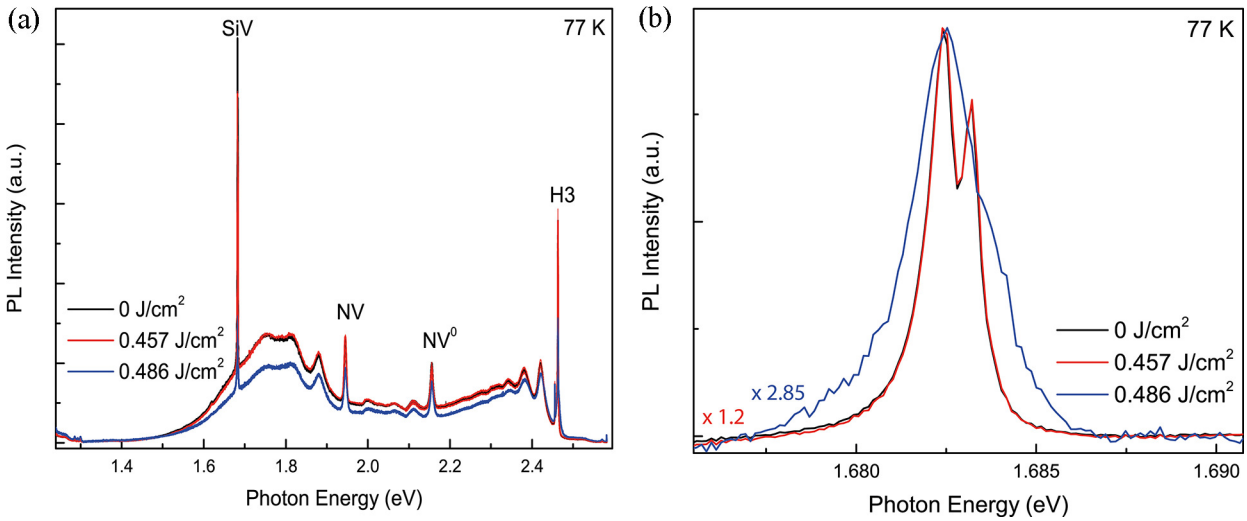

Рис. 2: *Спектры ФЛ при возбуждении лазером с длиной волны* 472 *нм для различных значений средней плотности энергии импульса лазерного воздействия при температуре* 77 *K (a). Чёрная кривая* 1 *соответствует спектру ФЛ до облучения; красная кривая* 2 *– средней плотности энергии* 0.457 *Дж/см*^{2}*; синяя кривая* 3 *–* 0.486 *Дж/см*^{2}*. Сигнал ФЛ на рис.* 2*(a) нормирован на интегральную интенсивность основного пика комбинационного рассеяния света алмазной матрицы. Нормированные спектры ФЛ в области излучения SiV центра для различных значений средней мощности импульса лазерного воздействия. Длина волны возбуждения* 472 *нм, температура* 77 *K (b).*

На рис. 2 приведены спектры ФЛ при возбуждении лазером с длиной волны 472 нм для различных значений средней плотности энергии импульса лазерного воздействия. Рис. 2((a),(b)) соответствуют измерениям при 77 K, когда реализовывался механизм “выкалывания” куска поверхности алмаза. Из рис. 2(a) видно, что при лазерном воз-

действии со средней плотностью энергии импульса 0.457 Дж/см^2 (красная кривая 2) спектр практически не изменился, за исключением падения интенсивности линии излучения SiV^- центров. Однако при следующей плотности энергии 0.486 Дж/см^2 (синяя кривая 3) происходит разрушение поверхности образца, что сопровождается падением интенсивности ФЛ во всём спектральном диапазоне. На рис. 2(b) приведены нормированные на интенсивность области спектра из рис. 2(a) в диапазоне излучения SiV^- центра. Видно, что при средней плотности энергии мощности 0.486 Дж/см^2 (синяя кривая) происходит не только уширение линии SiV^- центра, но и исчезает дублетная структура, что обычно не происходило в наших экспериментах. Мы связываем это с пластической релаксацией напряжений, вызванных локальным нагревом пленки. Данный сценарий подтверждается наличием выколотой области на поверхности образца, в несколько раз превышающей размер обычного кратера, реализуемого в первом сценарии лазерного воздействия. Отметим, что температура горячего фононного пятна, при котором может реализоваться второй сценарий, составляет $\sim$1000 K.

На рис. 3 представлена зависимость интегральной интенсивности линий излучения центров окраски, нормированной на сигнал рассеяния света, от средней плотности энергии воздействующего лазерного импульса для экспериментов при температуре 77 K. Из рис. 3 видно, что для SiV^- центров падение интенсивности люминесценции начинается уже при энергиях импульса, меньших 0.112 Дж/см^2, и продолжается вплоть до 0.450 Дж/см^2, после чего происходит резкое падение вследствие “выкалывания” куска поверхности. В отличие от SiV^- центров, линии остальных центров окраски не меняют своей интенсивности вплоть до момента выкалывания при 0.486 Дж/см^2. Это поведение прекрасно согласуется с представлением о том, что SiV^- центры относятся к CVD плёнке и, в первую очередь, подвергаются воздействию, в то время как остальные центры окраски расположены в подложке и на них воздействует излучение с меньшей плотностью энергии.

Результаты, представленные на рис. 3 могут быть интерпретированы следующим образом: в плёнке CVD-алмаза начинает формироваться короткоживущая область локального теплового равновесия, температура и размеры которой увеличиваются с увеличением плотности энергии возбуждения, что приводит к влиянию на люминесценцию SiV центров. При этом нагретая область теряет энергию и в подложку идёт поток неравновесных фононов, так что равновесная температура подложки не меняется, и, соответственно, изменения люминесценции H3, NV^0 и NV^- центров не происходит (рис. 4(a)). А при плотности энергии $\sim$0.5 Дж/см^2 начинается прогрев и самой подложки, что

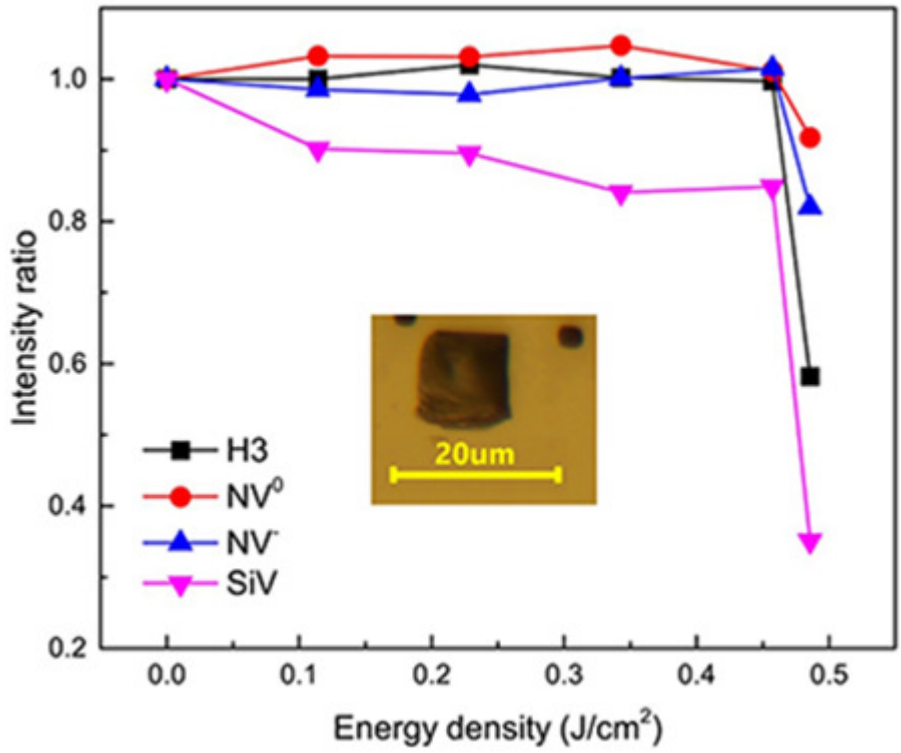

Рис. 3: *Падение интенсивности люминесценции центров окраски в результате воздействия на алмаз импульсным лазерным излучением с различной плотностью энергии при температуре* 77 *K. Сигнал ФЛ нормирован на интегральную интенсивность основного пика комбинационного рассеяния света алмазной матрицы. Длительность воздействующего импульса* 500 *пс, количество импульсов* – $5 \cdot 10^4$. *На вставке приведена фотография фрагмента поверхности с результатом воздействия, полученная с помощью оптического микроскопа.*

приводит к соответствующему изменению люминесценции и этих центров (рис. 4(b)).

Кроме того, разогрев приповерхностной области CVD алмазной плёнки на сотни кельвин приводит к её существенному тепловому расширению и возникновению изгибающих напряжений, которые могут оторвать плёнку от подложки (рис. 4(c)). При этом откалывание происходит по плоскостям спайности ([1 1 0], [–1 1 0], [1 –1 0], [–1 –1 0]), что определяет близкую к квадрату форму кратера.

Заключение. Таким образом, экспериментально реализован режим лазерного воздействия при низкой температуре на поверхность CVD алмаза, при котором за счёт многофотонного поглощения возникает горячее фононное пятно. Степень и глубина воздействия горячего фононного пятна на алмаз контролировались за счёт *in-situ* из-

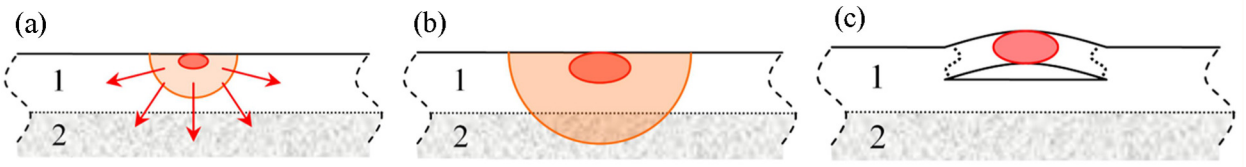

Рис. 4: *Схематичное изображение происходящего при лазерном воздействии процесса. 1 – плёнка CVD-алмаза, 2 – алмазная подложка: (a) прохождение потока неравновесных фононов в подложку без установления теплового равновесия, (b) формирование горячего фононного пятна с прогревом подложки, (c) выкалывание фрагмента плёнки вследствие изгибающих напряжений.*

мерений ФЛ, связанной с SiV^- центрами окраски. Показано, что интенсивность ФЛ SiV^- центров, связанных с плёнкой, монотонно падает в диапазоне плотностей энергий воздействующего импульса 0.1–0.4 Дж/см^2, в то время как интенсивность ФЛ центров окраски, связанных с подложкой, практически не меняется в данном диапазоне. Это указывает на то, что реализован режим лазерного воздействия, разрушающий SiV^- центры в плёнке, но не затрагивающий состояния подложки. Согласно оценкам температура в горячем фононном пятне в этом случае составляет ∼300 K.

При плотности энергии 0.486 Дж/см^2, что соответствует температуре горячего пятна ∼1000 K, происходит выкалывание фрагмента поверхности образца, что сопровождается падением интенсивности и уширением спектральных линий ФЛ всех центров окраски. Предложена простая модель, объясняющая механизм выкалывания фрагмента поверхности алмаза при сравнительно больших плотностях энергии импульса воздействующего лазера.

Авторы благодарны коллективу ИОФ РАН за предоставленный образец. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 24-72-00132).

Литература

[1] А. К. Мартьянов, И. А. Тяжелов, А. Ф. Попович и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **51**(6), 47 (2024). DOI: 10.3103/S106833562460044X.

[2] Е. Е. Ашкинази, В. С. Седов, Р. А. Хмельницкий и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **43**(12), 65 (2016). DOI: 10.3103/S1068335616120101.

[3] Y. Gao, J.-M. Lai, Z.-Y. Li, et al., Applied Physics Letters **124**, No. 091101 (2024). DOI: 10.1063/5.0184331.

[4] Y.-K. Tzeng, F. Ke, C. Jia, et al., Nature Communications **15**, No. 7251 (2024). DOI: 10.1038/s41467-024-51523-2.

[5] A. A. Khomich, E. S. Sektarov, K. N. Boldyrev, et al., Optical Materials **157**, No. 116206 (2024). DOI: 10.1016/j.optmat.2024.116206.

[6] 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.

[7] A. Yu. Klokov, A. I. Sharkov, V. G. Ralchenko, V. S. Sedov, Journal of Russian Laser Research **42**, 580 (2021). DOI: 10.1007/s10946-021-09996-9.

[8] A. Yu. Klokov, A. I. Sharkov, V. S. Krivobok, et al., Journal of Russian Laser Research **42**, 399 (2021). DOI: 10.1007/s10946-021-09975-0.

[9] Д. В. Казаковцев, И. Б. Левинсон, ЖЭТФ **88**(6), 2228 (1985).

[10] V. Ralchenko, V. Sedov, V. Saraykin, et al., Applied Physics A **122**, 1 (2016). DOI: 10.1007/s00339-016-0343-x.

[11] М. С. Комленок, В. В. Кононенко, В. М. Гололобов, В. И. Конов, Квантовая электроника **46**(2), 125 (2016). DOI: 10.1070/QEL15951.

[12] С. И. Ченцов, И. И. Усманов, В. С. Кривобок, Краткие сообщения по физике ФИАН **52**(3), 8 (2025). DOI: 10.3103/S1068335625600020.

[13] Y. N. Palyanov, Y. M. Borzdov, A. F. Khokhryakov, I. N. Kupriyanov, Crystals **9**, No. 300 (2019). DOI: 10.3390/cryst9060300.

[14] K. S. Moe, J.-S. Yang, P. Johnson, et al., Lithosphere **10**(1), 133 (2018). DOI: 10.1130/L603.1.

Поступила в редакцию 14 мая 2025 г.
После доработки 18 июля 2025 г.
Принята к публикации 18 июля 2025 г.