

05

Лазерно-индуцированные люминесцентные центры в алмазе: влияние экспозиции и длительности ультракоротких лазерных импульсов

© П.А. Данилов¹, С.И. Кудряшов¹, А.О. Левченко¹, Е.А. Олейничук¹, О.Е. Ковальчук²

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева,
119991 Москва, Россия

² Научно-исследовательское геологическое предприятие, АК „АЛРОСА“,
678174 Мирный, Россия

e-mail: danilovpa@lebedev.ru

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

В окончательной редакции 20.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Исследованы оптические свойства точечных люминесцентных центров, сформированных в объеме природного алмаза IaA-типа под действием ультракоротких лазерных импульсов видимого диапазона (515 nm) с длительностями 0.3–2.4 ps. Анализ с помощью конфокальной рамановской спектроскопии демонстрирует формирование азотно-вакансионных центров (NV) и отсутствие следов графитизации в области обработки. Амплитуда люминесценции NV-центров линейно зависит от времени экспозиции при различных длительностях ультракоротких лазерных импульсов.

Ключевые слова: ультракороткие лазерные импульсы, люминесценция, люминесцентные центры в алмазе, NV-центры.

DOI: 10.21883/OS.2022.04.52260.50-21

Введение

Точечные дефекты в диэлектриках и кристаллах, в том числе алмазе, сформированные под действием ультракоротких лазерных импульсов, находят применения в области квантовых технологий, оптической памяти и „невидимой“ лазерной микромаркировки, которая осуществляется без видимых повреждений образца [1–7]. Одним из самых хорошо изученных оптических дефектов в алмазах является отрицательно заряженный азотно-вакансионный центр (NV) с бесфонной линией (БФЛ) ~ 638 nm [4]. При этом о регистрации единичных NV-центров впервые сообщалось уже более 20 лет назад [5].

Метод прямой лазерной записи в диэлектриках ультракороткими лазерными импульсами хорошо показал себя и для записи различных структур в алмазах, в том числе одиночных NV-центров [6,7]. Для обнаружения оптически активных примесей и лазерно-индуцированных дефектов в алмазах активно применяется фотолюминесценция, которая позволяет также проанализировать природу электрон-фононного взаимодействия в кристалле при формировании точечных дефектов [8–12]. Детектирование одиночных NV-центров осуществимо с помощью конфокальной микроскопии, а для возбуждения их люминесценции эффективно использовать лазерные источники с длиной волны ~ 514 nm [8].

В настоящей работе представлены результаты лазерной записи ультракороткими импульсами с длиной волны 515 nm и длительностями 0.3–2.4 ps точечных

люминесцентных центров в объеме натурального алмаза при различных экспозициях 30–360 s с частотой следования лазерных импульсов 100 kHz, что соответствует числу импульсов в точку $N = (3–36) \cdot 10^6$. Сформированные массивы визуализированы и проанализированы с помощью сканирующей конфокальной рамановской спектроскопии, исследована зависимость выхода люминесценции точечных центров от экспозиции для различных длительностей лазерных импульсов.

Экспериментальная часть

Для обработки алмаза использовалось излучение второй гармоники (ВГ, $\lambda_{\text{las}} = 515$ nm) волоконного фемтосекундного иттербиевого лазера Satsuma (Amplitude Systems) с максимальной энергией импульсов (без учета потерь в оптической схеме) $E_{\text{max}} = 3.6 \mu\text{J}$ в TEM₀₀-моду и частотой следования 100 kHz. Длительность импульсов варьировалась в диапазоне 0.3–2.4 ps при помощи встроенного компрессора. Лазерное излучение фокусировалось на глубину $\sim 200 \mu\text{m}$ микрообъективом (OB1, рис. 1) с числовой апертурой NA = 0.25, при этом размер пятна в воздухе в фокальной плоскости $R_{1/e} \approx 2.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Образец закреплялся на трехкоординатной моторизированной платформе Standa (MS, рис. 1) с минимальным шагом перемещения 150 nm.

Образец алмаза IaA-типа представляет собой бесцветный прозрачный кубик со стороной ~ 4 mm. Для предварительной характеристики были измерены спектры пропускания в видимом (200–1100 nm) диапазоне длин

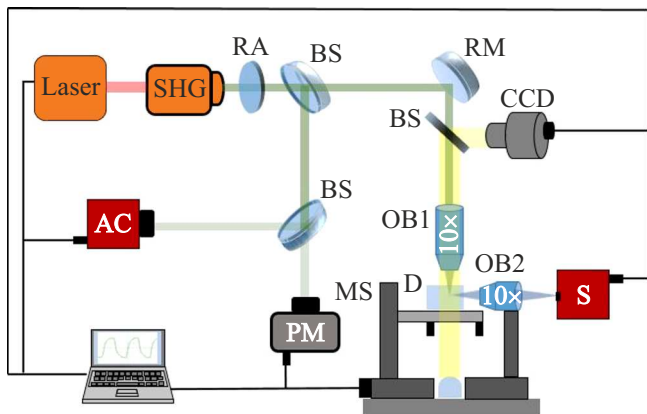


Рис. 1. Схема стенда для лазерной записи и регистрации люминесценции в алмазах: Laser — иттербиевый волоконный лазер 1030 нм; SHG — генератор второй гармоники 515 нм; RA — дифракционный ослабитель; BS — делители пучка; RM — отражающее зеркало; PM — измеритель мощности; AC — автокоррелятор; MS — трехкоординатная моторизованная платформа Standa; S — спектрометр Авеста ASP-150; CCD — камера CCD; OB1 — объектив накачки NA = 0.25 10×; OB2 — УФ объектив наблюдения NA = 0.1 10×; D — алмаз; PC — управляющий компьютер.

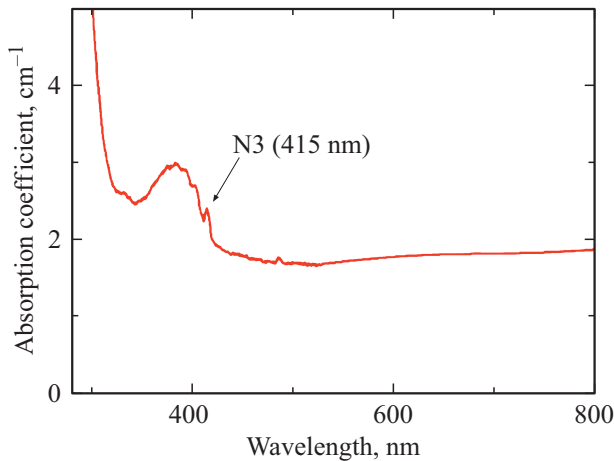


Рис. 2. Спектр поглощения алмаза в диапазоне длин волн 280–800 нм.

волн при помощи спектрофотометра СФ-2000. Спектр поглощения, представленный на рис. 2, показывает наличие N3-центров [4,8] в нашем образце.

Визуализация и анализ спектров люминесценции точечных дефектов, сформированных ультракороткими импульсами в объеме алмаза, осуществлялись с помощью 3D-сканирующего конфокального рамановского микроскопа Confotec MR350 с непрерывным лазером накачки 532 нм и охлаждаемой ПЗС-матрицей в качестве детектора. Для регистрации спектров применялась решетка 600 ст/мм, что позволяло получить разрешение $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$.

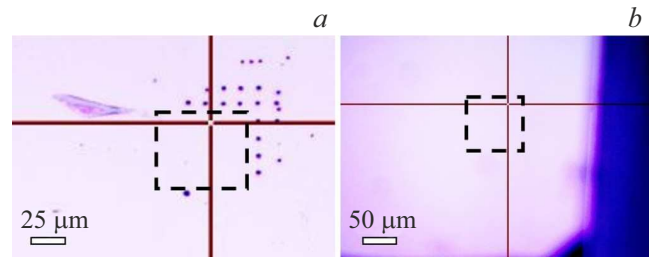


Рис. 3. Оптические снимки поверхности (a) и объема (b) алмаза после обработки лазерными импульсами с длиной волны 515 нм, длительностью 1 ps. Черной штриховой линией обозначена область, в которой была записана матрица точечных дефектов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Визуализация люминесцентных центров

В нашей работе точечные дефекты в виде матрицы с варьируемой энергией (60–600 нДж) и временем экспозиции (30–360 с) были сформированы на глубине $\sim 200 \mu\text{m}$ в объеме алмаза под действием лазерных импульсов с длиной волны 515 нм, длительностями 300 fs, 1.0 ps и 2.4 ps с частотой повторения 100 kHz. Область обработки в первую очередь была проанализирована при помощи оптической микроскопии на предмет повреждений структуры алмаза при записи. На рис. 3 представлены снимки поверхности и объема алмаза после облучения лазерными импульсами с длиной волны 515 нм и длительностью 1 ps. Оптическими методами следов графитизации не обнаружено.

Далее при помощи сканирующей рамановской спектроскопии с накачкой 532 нм были получены флуоресцентные 2D-изображения сформированных дефектов (рис. 4). Для этого были просканированы области размером $\sim 150 \times 150 \mu\text{m}$ с шагом $\sim 3 \mu\text{m}$. Видно, что модифицированные области по яркости люминесценции значительно отличаются от необработанного алмаза, имеют хороший контраст.

Спектроскопия

Далее перейдем к рассмотрению спектральных особенностей сформированных матриц. На рис. 5, a представлен сравнительный спектр люминесценции необработанного алмаза (красная кривая) и точечного дефекта, сформированного при энергии в импульсе 450 нДж, длительности 300 fs и времени экспозиции 360 с ($36 \cdot 10^6$ импульсов в точку). Видно, что в области 600–680 нм люминесценция после обработки возрастает в несколько раз. Также присутствует основная КР-линия алмаза 1331 cm^{-1} [4], что соответствует линии $\sim 572 \text{ nm}$ в спектре люминесценции при накачке 532 нм. На рис. 5, b–d приведены разностные спектры

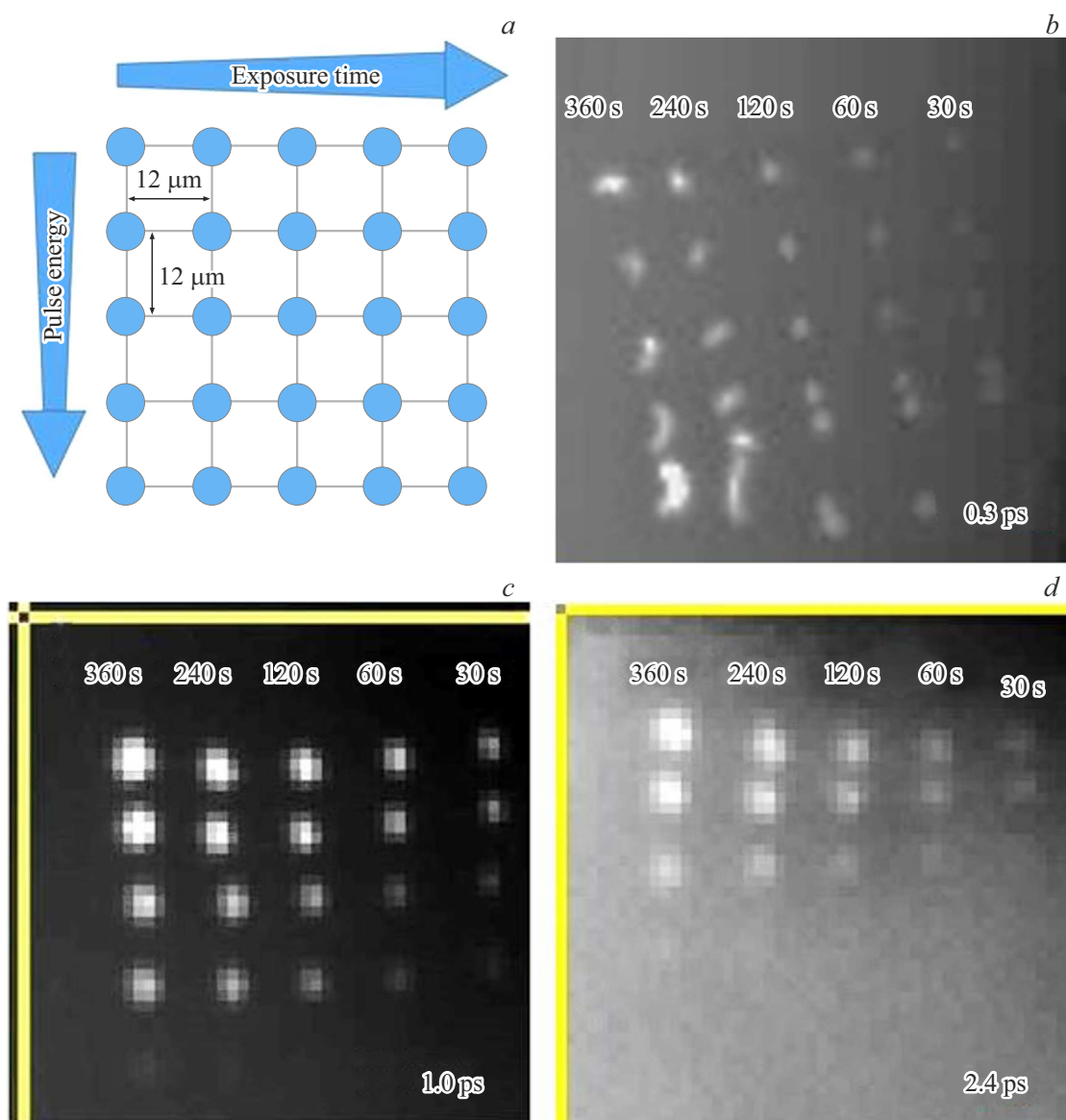


Рис. 4. Изображения люминесцентных центров в природном алмазе, полученные с помощью сканирующей рамановской спектроскопии с накачкой 532 нм и сформированных ультракороткими лазерными импульсами с длиной волны 515 нм на глубине $\sim 200 \mu\text{m}$ с частотой следования 100 kHz при различных экспозициях (указаны на рисунке) и энергиях в диапазоне 60–600 нДж. *a* — схема записи точечных центров; *b* — матрица, сформированная при длительности 300 фс; *c* — матрица, сформированная при длительности 1.0 пс; *d* — матрица, сформированная при длительности 2.4 пс.

за вычетом усредненного фона для разных времен экспозиции и энергии в импульсе $\sim 300 \text{ нДж}$.

Заметно, что с увеличением экспозиции люминесценция точечных дефектов усиливается и имеет максимум в области $\sim 640 \text{ нм}$. Данный максимум, по-видимому, связан с формированием отрицательно заряженных NV-центров [4,9], однако в нашем случае свойственная им БФЛ $\sim 638 \text{ нм}$ [4] не наблюдается. Также стоит отметить, что наибольшая амплитуда люминесценции характерна для центров, сформированных при длительности лазерного излучения 1.0 пс.

Далее была исследована зависимость выхода люминесценции (по максимуму амплитуды) сформированных

точечных центров при различных длительностях лазерных импульсов. В целом для всех энергий лазерного излучения зависимости имеют схожий характер. На рис. 6 приведены графики выхода люминесценции (по максимуму амплитуды) для энергий 150 и 300 нДж в зависимости от числа импульсов. Видно, что в обоих случаях зависимость носит линейный характер.

Заключение

Исследовано лазерно-индуцированное формирование точечных люминесцентных центров в природном ал-

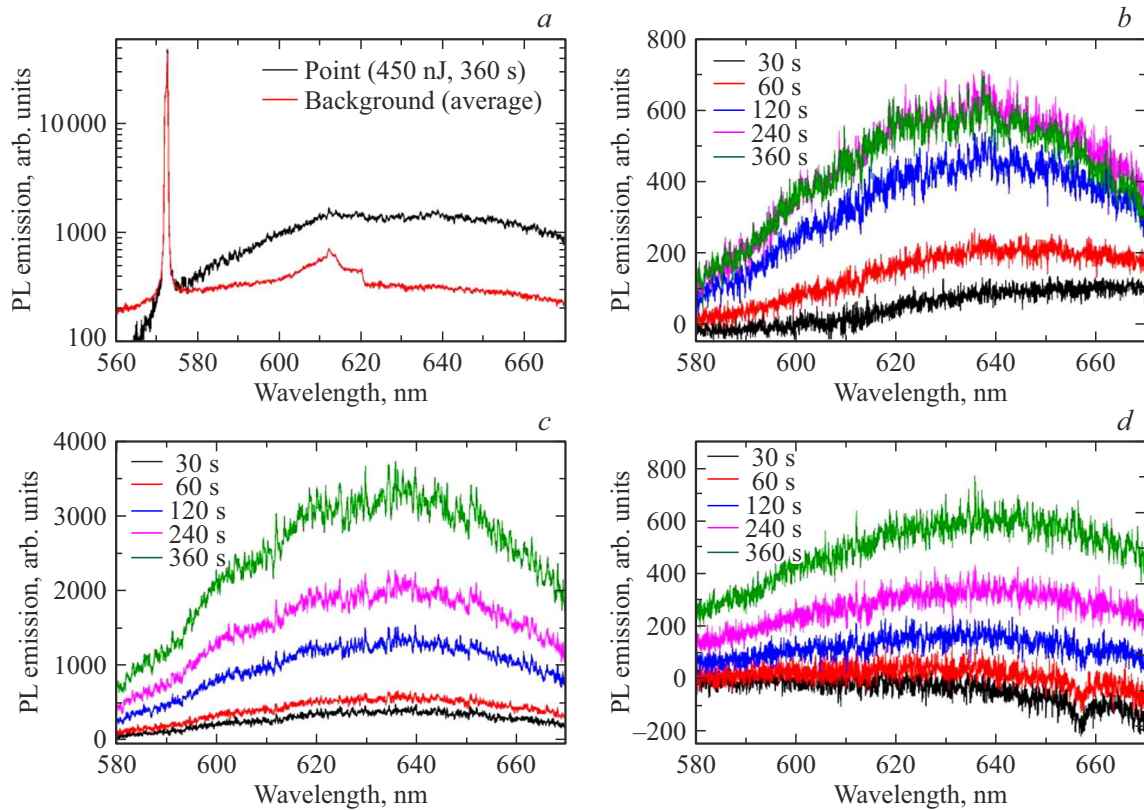


Рис. 5. Спектры люминесценции точечных дефектов в природном алмазе для разных экспозиций и энергии в импульсе 300 нДж при накачке лазером с длиной волны 532 нм. *a* — спектр люминесценции немодифицированного алмаза и метки (450 нДж, 300 фс, 360 с); *b* — люминесценция точечных дефектов за вычетом фона для различных экспозиций лазерного излучения (30, 60, 120, 240, 360 с) и длительности импульсов 300 фс; *c* — люминесценция точечных дефектов за вычетом фона для различных экспозиций лазерного излучения (30, 60, 120, 240, 360 с) и длительности импульсов 1.0 пс; *d* — люминесценция точечных дефектов за вычетом фона для различных экспозиций лазерного излучения (30, 60, 120, 240, 360 с) и длительности импульсов 2.4 пс.

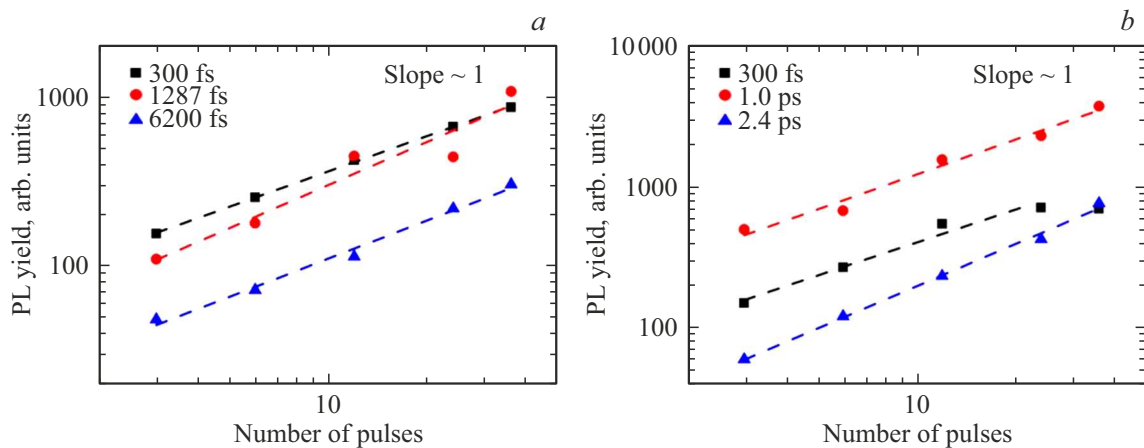


Рис. 6. Выход люминесценции по максимуму амплитуды точечных люминесцентных центров в природном алмазе в зависимости от числа лазерных импульсов (экспозиции) для двух энергий: 150 (*a*) и 300 нДж (*b*).

мазе IaA-типа под действием ультракоротких импульсов с длиной волны 515 нм, длительностями 0.3–2.4 пс при различных экспозициях лазерного излучения $N = (3–36) \cdot 10^6$ импульсов в точку. Установлено, что под действием лазерного излучения формируются

отрицательно заряженные NV-центры, люминесценция которых имеет наибольшее значение при формировании лазерными импульсами с длительностью 1 пс. Выход люминесценции точечных дефектов (NV) по максимуму ~ 640 нм для различных длительностей лазерного

излучения в зависимости от экспозиции при энергиях накачки до 600 нДж имеет линейный характер. Лазерная запись люминесцентных меток представляется многообещающим методом микромаркировки алмазов ввиду отсутствия видимых повреждений (графитизации) в области воздействия лазерного излучения.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30063).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, J. Wrachtrup. *Phys. Rev. Lett.*, **93** (13), 130501 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.130501.
- [2] W. Pfaff, B.J. Hensen, H. Bernien, S.B. Van Dam B., M.S. Blok, T.H. Taminiau, M.J. Tiggelman, R.N. Schouten, M. Markham, D.J. Twitchen, R. Hanson. *Science*, **345** (6196), 532 (2014). DOI: 10.1126/science.1253512.
- [3] B. Lounis, M. Orrit. *Rep. Prog. Phys.*, **68** (5), 1129 (2005). DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/5/R04>.
- [4] A.M. Zaitsev. *Optical properties of diamond: a data handbook* (Springer Science & Business Media, Berlin/Heidelberg, 2013).
- [5] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. Von Borczyskowski. *Science*, **276** (5321), 2012 (1997). DOI: 10.1126/science.276.5321.2012.
- [6] Y.C. Chen, B. Griffiths, L. Weng, S.S. Nicley, S.N. Ishmael, Y. Lekhai, J.M. Smith. *Optica*, **6** (5), 662 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1364/OPTICA.6.000662>.
- [7] B. Sotillo, V. Bharadwaj, J.P. Hadden, M. Sakakura, A. Chiappini, T.T. Fernandez, S. Longhi, O. Jedrkiewicz, Y. Shimotsuma, L. Criante, R. Osellame, G. Galzerano, M. Ferrari, K. Miura, R. Ramponi, P.E. Barclay, S.M. Eaton. *Sci. Rep.*, **6** (1), 1 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1038/srep35566>.
- [8] F. Jelezko, C. Tietz, A. Gruber, I. Popa, A. Nizovtsev, S. Kilin, J. Wrachtrup. *Single Mol.*, **2** (4), 255 (2001). DOI: 10.1002/1438-5171(200112)2:4<255::AID-SIMO255>3.0.CO;2-D.
- [9] A.T. Collins. *Diamond Relat. Mater.*, **1** (5–6), 457 (1992). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00314-3](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00314-3).
- [10] С.И. Кудряшов, А.О. Левченко, П.А. Данилов, Н.А. Смирнов, А.Е. Рупасов, Р.А. Хмельницкий, О.Е. Ковальчук, А.А. Ионин. *Письма в ЖЭТФ*, **112** (9), 553 (2020). DOI: <https://doi.org/10.31857/S1234567820210016>. [S.I. Kudryashov, A.O. Levchenko, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, A.E. Rupasov, R.A. Khmel'nitskii, O.E. Koval'chuk, A.A. Ionin. *JETP Letters*, **112** (9), 553 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021364020210080>].
- [11] S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, A.O. Levchenko, M.S. Kovalev, Y.S. Gulina, O.E. Kovalchuk, A.A. Ionin. *Opt. Mater. Express*, **11** (8), 2505 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.427788>.
- [12] V.V. Kononenko, I.I. Vlasov, V.M. Gololobov, T.V. Kononenko, T.A. Semenov, A.A. Khomich, V.A. Shershulin, V.S. Krivobok, V.I. Konov. *Appl. Phys. Lett.*, **111** (8), 081101 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4993751>.