

Структурная микромодификация алмаза фемтосекундными лазерными импульсами через оптический контакт с нелинейной сильнорефрактивной иммерсионной средой

Е. В. Кузьмин¹⁾, Г. К. Красин⁺, Ю. С. Гулина⁺, П. А. Данилов⁺, Д. А. Помазкин⁺, А. В. Горевой⁺,
С. В. Кузнецов^{*}, В. В. Воронов^{*}, В. Ю. Ковалев⁺, С. И. Кудряшов⁺, А. О. Левченко⁺, Э. В. Караксина[×],
В. С. Ширяев[×]

⁺Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

^{*}Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[×]Институт химии высококислотных веществ им. Г. Г. Девярых РАН, 603951 Н. Новгород, Россия

Поступила в редакцию 28 декабря 2023 г.

После переработки 11 января 2024 г.

Принята к публикации 11 января 2024 г.

Фемтосекундными лазерными импульсами через оптический контакт с сильнорефрактивной иммерсионной средой из сульфида цинка произведена запись считываемой фотолуминесцентной микрометки в объеме алмаза. Показано влияние сильнорефрактивной иммерсионной среды на положение и размер конфокальной области при считывании люминесцентной микрометки. Установлено, что основным механизмом нелинейного ослабления лазерного излучения в исследуемых материалах является умеренное двухфотонное поглощение, и определены его коэффициенты. Продемонстрирована применимость сульфида цинка как оптически-согласованной сильнорефрактивной иммерсионной среды для лазерной записи и считывания фотолуминесцентной микромаркировки алмаза. После впрессовывания алмаза в пластину сульфида цинка методом высокотемпературной пластической деформации в атмосфере аргона оптическая спектрофотометрия и рентгенофазовый анализ обнаруживают заметное помутнение иммерсионного материала вследствие поверхностного пирогидролиза, частично сохраняющее возможность считывания фотолуминесцентных микрометок.

DOI: 10.31857/S1234567824040049, EDN: sznvmf

1. Натуральные драгоценные камни, в том числе алмазы, до своей огранки зачастую имеют случайную, неправильную форму, которая при прохождении через нее сфокусированного лазерного пучка приводит к существенному искажению его профиля. Использование иммерсионной среды, за счет практически одинакового показателя преломления, позволяет “перенести” границу раздела алмаз/воздух с неровной естественной поверхности алмаза, на заведомо гладкую поверхность иммерсия/воздух, что позволяет минимизировать возникающие искажения. Поэтому прозрачные диэлектрические среды с высоким показателем преломления (сильной рефракцией) часто используются как иммерсионные материалы для управляемого ввода визуализирующего излучения подсветки или даже мощного лазерного излучения в исследуемые или модифицируемые объекты, например, в неограниченные алмазы в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне [1]. Одна-

ко в видимом диапазоне задача иммерсионного ввода пока не решена, поскольку в этом случае из-за большего соотношения ширины прямой запрещенной зоны и энергии фотона сильнее проявляются оптические нелинейности [2], к числу которых можно отнести, например, генерацию высших гармоник, само(де)фокусировку и многофотонное поглощение [3–5], численные коэффициенты для которых обычно неизвестны. В случае алмазов, сильнорефрактивная иммерсионная среда позволяет реализовать фемтосекундную лазерную микромаркировку в объеме неограниченных камней при правильном подборе материала и толщины иммерсионного слоя. Для этого требуется оценка оптической нелинейности иммерсионной среды и управление параметрами сильнофокусированного лазерного излучения для его контролируемого ввода в объем алмаза.

Настоящая работа направлена на поиск оптимальной иммерсионной среды, согласующейся по диапазону прозрачности с алмазом, так как использовавшийся ранее в качестве иммерсионной среды

¹⁾e-mail: kuzmine@lebedev.ru

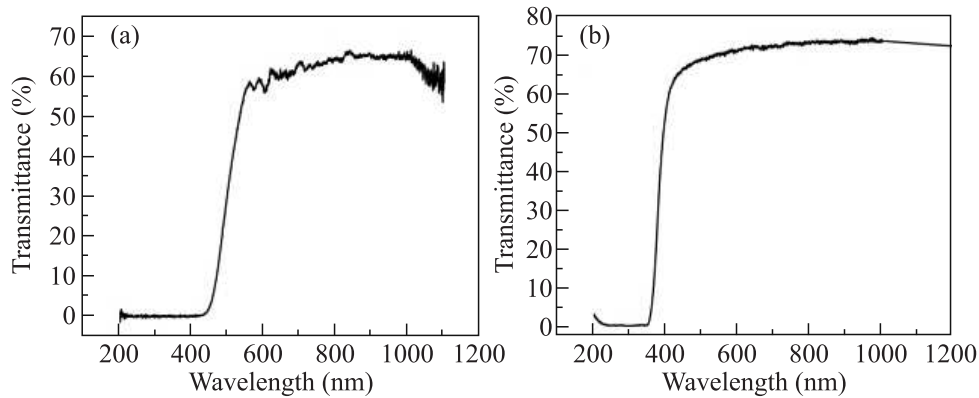


Рис. 1. Спектры пропускания образцов в видимой и ближней ИК области: (а) – алмаз; (б) – ZnS

ZnSe прозрачен, только начиная с 500 нм [6]. В качестве сильнорефрактивной иммерсии в этой работе использовался образец ZnS. Проведена его характеристика, включающая измерения пропускания в видимой области, коэффициента многофотонного поглощения, рентгенофазовый анализ, а также исследования фотолюминесценции. Показано успешное использование ZnS в качестве иммерсионного материала через оптический контакт с алмазом при проведении фемтосекундной лазерной микромаркировки (запись и считывание фотолюминесцентных микрометок). Опробовано впрессовывание алмаза в материал иммерсии методом высокотемпературной пластической деформации в атмосфере аргона с последующим исследованием возможности записи и считывания фотолюминесцентных микрометок.

2. В качестве образца для люминесцентной микромаркировки использовался желтоватый синтетический CVD алмаз NDT1 Ia + Ib типа, имеющий форму пластины ($5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$), с содержанием точечных дефектов: $C_{1130} \approx 145 \text{ ppm}$ и $A_{1282} \approx 116 \text{ ppm}$ согласно измерениям поглощения в ИК области, проведенным на фурье-спектрометре Vertex V-70 (Bruker, USA). Спектр пропускания образца в видимой и ближней ИК областях спектра был зарегистрирован на спектрофотометре СФ-2000 (ЛОМО, Россия) (рис. 1а).

В качестве иммерсионной среды использовались полированные с двух сторон прозрачные поликристаллические образцы ZnS (показатель преломления $n = 2.4$ на длине волны 515 нм), полученные CVD методом и имеющие форму диска диаметром 25 мм и толщиной 3 мм. Экспериментальные измерения коэффициента нелинейного пропускания исследуемых образцов (алмаз и ZnS), были выполнены на фемтосекундном волоконном Yb-лазере Satsuma (Amplitude systems, France), по

методике Z-scan [7]. Лазер работал в режиме генерации второй гармоники $\lambda = 515 \text{ нм}$, а длительность лазерных импульсов составляла $\tau = 300 \text{ фс}$. Для фокусировки лазерного излучения использовался микрообъектив с числовой апертурой $NA = 0.55$ и рабочим отрезком $WD = 7 \text{ мм}$, что позволило сфокусировать излучение в глубине исследуемого образца.

Микромодификация алмаза производилась на твердотельном Yb-лазере ТЕМА-150DUO (Авеста, Россия), имеющем следующие параметры излучения: длина волны $\lambda = 525 \text{ нм}$; длительность импульса $\tau = 150 \text{ фс}$; максимальная мощность $W_{\text{max}} = 3 \text{ Вт}$; частота следования импульсов $\nu = 80 \text{ МГц}$. Для фокусировки лазерного излучения на глубину 150 мкм под поверхность алмаза применялся объектив, использовавшийся при измерении нелинейного пропускания ($50\times$, $NA = 0.55$). Модификация алмаза производилась в виде массива точек с одинаковыми параметрами облучения (мощность $W = 2 \text{ Вт}$, время выдержки в точке $t = 1 \text{ с}$) через оптический контакт с иммерсионным материалом.

Считывание фотолюминесцентных меток было выполнено на 3D сканирующем конфокальном микроскопе (CONFOTEC MR520, SOL Instruments, Беларусь) при комнатной температуре с использованием объектива, примененного при записи. Возбуждение люминесценции происходило встроенным лазером с длиной волны 532 нм, а считывание проводилось при помощи фотоумножителя и гальванометрического сканатора.

Запись дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover A25 DaVinci Design с радиусом гониометра 280 мм, использующем в качестве источника излучения керамическую рентгеновскую трубку Siemens KFL. Обработка рентгенографических спектров осуществля-

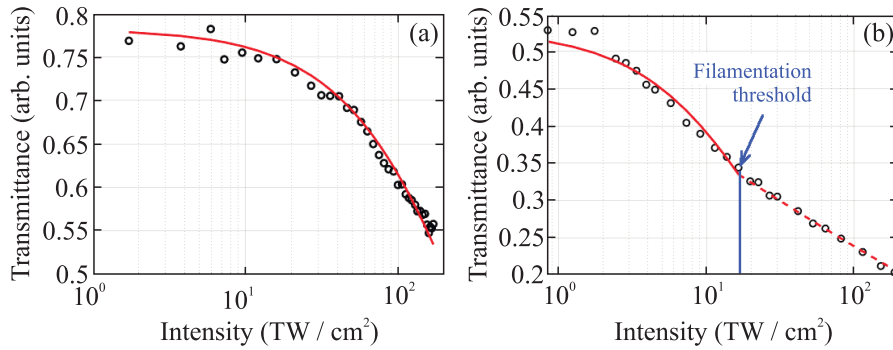


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента нелинейного пропускания от интенсивности для: (а) – образца ZnS; (б) – алмаза. “о” – экспериментальные данные; “—” – теоретически рассчитанные значения по формуле (1); “- - -” – теоретически рассчитанные значения по формуле (2)

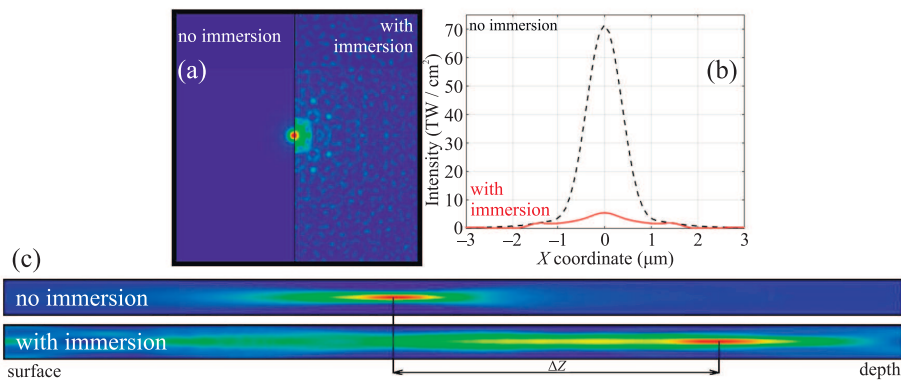


Рис. 3. (Цветной онлайн) Сравнение: (а) – рассчитанных размеров конфокальных пятен; (б) – плотностей мощностей, и (с) – глубины фокусировки при наложении высокоиндексной иммерсионной среды

лась в программе EVA версия 2.1., а расшифровка была выполнена с использованием базы данных JCPDS PDF-2 версия 2011 года. Индексирование спектров и определение параметров элементарной ячейки было проведено с помощью программы TOPAS v.4.2.

3. В видимом и ближнем ИК диапазоне область пропускания алмаза начинается уже с 440 нм, а пропускание на основных длинах волн фотолумinesцентной маркировки (515 и 1030 нм) составляет 40 и 64 % соответственно (рис. 1а), тогда как область пропускания ZnS начинается с 350 нм, а пропускание для 515 и 1030 нм составляет 69 и 73 % (рис. 1б). Такие свойства допустимы для материала, предлагаемого к использованию в качестве сильнорефрактивной иммерсионной среды: поскольку при микромодификации запись люминесцентных меток производится в объеме алмаза через толщу иммерсионного материала, то используемый иммерсионный материал должен обладать меньшим поглощением, чем алмаз, чтобы излучение распространялось через него без поглощения.

Так как при записи люминесцентных меток энергия лазерных импульсов может быть достаточно высокой, то при прохождении излучения могут задействоваться механизмы как линейного, так и нелинейного поглощения, возникающего вследствие многофотонного поглощения и последующей генерации плазмы.

Коэффициент нелинейного пропускания образца, обусловленный многофотонным поглощением, зависит от интенсивности как [8]

$$T_{MPA}(I) = \frac{T_0}{(1 + (n-1)\beta_n 2z_R(1-R)^{n-1} I^{(n-1)})^{\frac{1}{n-1}}}, \quad (1)$$

где T_0 – линейный коэффициент пропускания образца, учитывающей потери на отражение на двух гранях и линейное поглощение, $z_R = n_0 \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ – длина Рэлея, λ – длина волны лазерного излучения, n_0 – показатель преломления исследуемого материала, $w_0 = \frac{\lambda f'}{\pi w(0)}$ – радиус фокального пятна, $w(0)$ – радиус лазерного пучка перед фокусирующей системой, f' – фокусное расстояние, β_n – коэффициент

n -фотонного поглощения среды, R – коэффициент отражения на границе раздела воздух-среда. В результате аппроксимации экспериментальных данных выражением (1) с различными значениями n наименьшая величина остаточной ошибки была получена при $n = 2$, что соответствует двухфотонному поглощению. Для образца ZnS коэффициент двухфотонного поглощения составил $\beta_2 = 0.5 \pm 0.01 \text{ см/ТВТ}^2$ (рис. 2а), а для алмаза – $\beta_2 = 11 \pm 1.2 \text{ см/ТВТ}^2$ (рис. 2б). При превышении порога филаментации в алмазе ($\approx 20 \text{ ТВТ/см}^2$ [9]), сопровождающегося генерацией субкритической плазмы в фокальной области, поглощение приобретает линейный характер и может быть аппроксимировано выражением вида:

$$T_{pl}(I) \propto \exp(-\alpha_{pl} I^{c_1} c_2), \quad (2)$$

где α_{pl} – коэффициент поглощения плазмы, $c_{1,2}$ – константы.

Таким образом, для обоих образцов основным механизмом ослабления ультракоротких лазерных импульсов в исследуемом диапазоне интенсивностей является двухфотонное поглощение, что согласуется с шириной запрещенной зоны в ZnS (ширина запрещенной зоны $\Delta E = 3.5 - 3.9 \text{ эВ}$, энергия фотона $E = 2.4 \text{ эВ}$) и соответствует поглощению на азотных центрах окраски в алмазе [10].

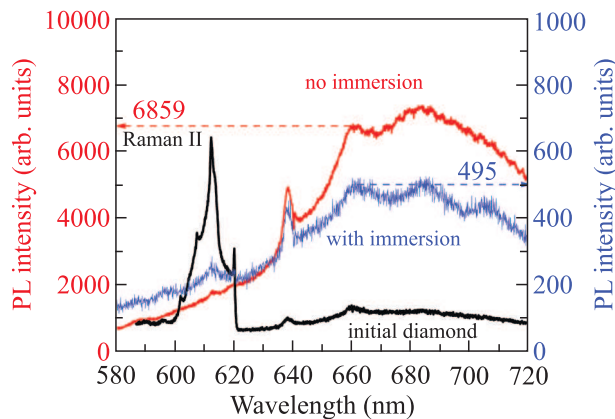


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры люминесценции записанной микрометки, зарегистрированные без использования иммерсионного материала (красный) и при его использовании (синий). Черная линия – спектр люминесценции немодифицированного алмаза, снятый без иммерсионной пластины (не в масштабе)

Согласно численному моделированию (Zemax), наложение иммерсионного материала поверх алмаза методом оптического контакта значительно изменяет размер конфокального пятна (рис. 3а) и его положение (Δz на рис. 3с) за счет роста сферической

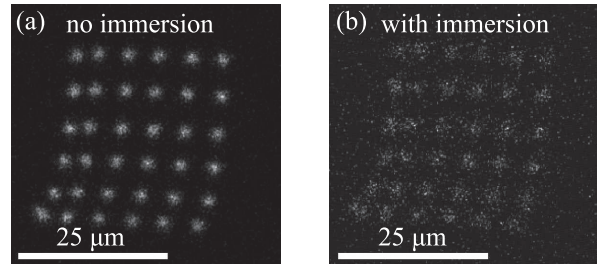


Рис. 5. Массив фотолуминесцентных микрометок, зарегистрированный при помощи конфокального микроскопа (возбуждение 532 нм, люминесценция на длине волны 650 нм): (а) – без наложения; (б) – с наложением иммерсионной пластины

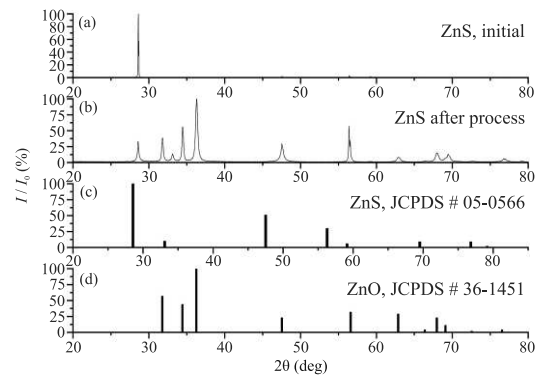


Рис. 6. Рентгенофазовый анализ образцов: (а) – исходный образец ZnS до внедрения алмаза; (б) – периферийная область образцы ZnS после внедрения алмаза; (с) – карточка из рентгенографической базы данных для ZnS JCPDS # 05-0566; (д) – карточка из рентгенографической базы данных для ZnO JCPDS # 36-1451

абберации, что приводит к уменьшению плотности мощности в лазерном пятне (рис. 3б).

В результате нагрева и других лазерно-индуцированных процессов при микромодификации в алмазе происходит перераспределение азота в оптически активные (азотно-вакансионные) центры, например, в 2NV (бесфононная линия (БФЛ) – 503.2 нм) и NV0 (БФЛ – 575 нм), что проявляется в появлении широкой полосы люминесценции в диапазоне 640–700 нм (рис. 4), вызванной фоновыми повторениями.

Значительное уменьшение пиковой интенсивности люминесценции (≈ 13 раз), вызванное увеличением размера подсвеченной области, однако, не влияет на возможность считывания массива, что показано на рис. 5. Массивы люминесцентных микрометок, снятые в объеме алмаза без использования иммерсии и с наложенной на алмаз методом оптического контакта пластиной ZnS, получены в одинаковых усло-

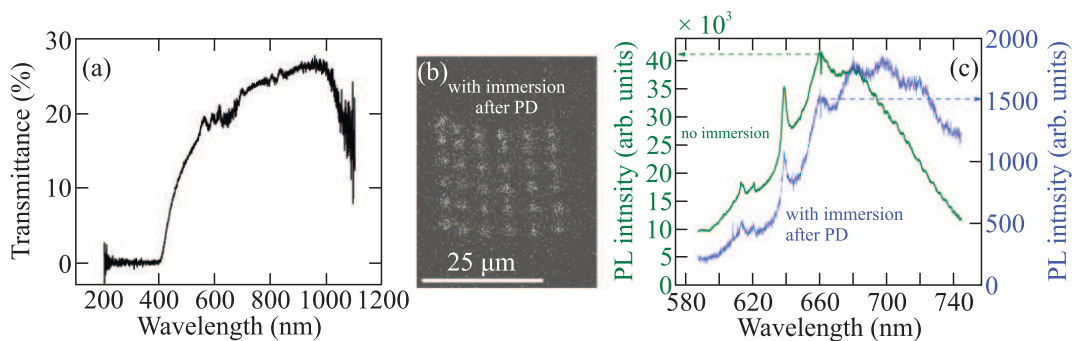


Рис. 7. (а) – Спектр пропускания образца ZnS в видимой области, снятый после процесса горячей пластической деформации. (b) – Снимок массива люминесцентных микрометок на длине волны 650 нм, сделанный через иммерсию, подвергнувшуюся процессу пластической деформации. (с) – Сравнение спектров люминесценции микрометки, зарегистрированных через иммерсию, подвергнувшуюся процессу пластической деформации, и без иммерсии

виях и при одинаковых настройках микроскопа. Снижение контрастности единичной метки, вызванное наложением иммерсии, может быть легко компенсировано увеличением времени выдержки или числа сканирований при съемке.

Проведение фотолюминесцентного сканирования в натуральных неограниченных алмазах позволяет оценить внутренние напряжения кристаллической решетки, а также локализовать точечные дефекты в кристалле, что может быть весьма полезно при огранке. При исследовании неограниченных алмазов метод оптического контакта становится неприменим, так что оптимальным решением является внедрение алмаза в иммерсионную среду методом горячей пластической деформации [6]. При нагреве образца и приложении к нему давления ($T \approx 700^\circ\text{C}$; $P \approx 1.9\text{ МПа}$), происходит помутнение кристалла ZnS, изменение его оптических свойств, что может иметь различную природу. Для оценки возможных изменений фазового состава, происходящих с образцом при проведении процесса пластической деформации, в периферийной области (зона без внедренного алмаза) был выполнен рентгенофазовый анализ образцов (РФА).

На рентгенограмме исходного ZnS (рис. 6а) следует отметить один наиболее интенсивный рентгенографический рефлекс на 28.6° по кристаллографическому направлению (100). Интенсивность остальных рентгенографических рефлексов, представленных на рис. 6а, значительно уменьшена, но они совпадают с данными рентгенографической базы данных для кубической модификации ZnS JCPDS # 05-0556 (рис. 6с). Превалирование интенсивности рефлекса, соответствующего ориентации (100), является характерным для поликристаллического ZnS, выращенного методом CVD, структура которого характеризу-

ется текстурой [11]. Рассчитанный параметр решетки для фазы исходного ZnS $a = 5.399(1)\text{ \AA}$ близок к параметру решетки ZnS кубической модификации из рентгенографической базы данных $a = 5.406\text{ \AA}$ (JCPDS # 05-0556).

После проведения процесса внедрения алмаза в образец ZnS рентгенограмма изменилась (рис. 6b): помимо фазы ZnS, выявлена фаза оксида цинка (рис. 6d), интенсивность рефлексов которой выше, чем у исходного материала. Ее появление связано с тем, что несмотря на проведение процесса пластической деформации в токе аргона, образец находился в открытой, а не герметичной печи. Были рассчитаны параметры решетки для фазы ZnO ($a = 3.250(5)\text{ \AA}$, $c = 5.207(6)\text{ \AA}$) и фазы ZnS ($a = 5.407(4)\text{ \AA}$), которые сходятся с данными рентгенографической базы данных ($a = 3.249\text{ \AA}$, $c = 5.20661\text{ \AA}$).

На рисунке 7а приведен спектр поглощения ZnS в видимой области для образца, прошедшего процедуру пластической деформации. Видно, что в образце происходит как значительное смещение начала полосы пропускания (до 400 нм), так и значительное уменьшение пропускания на важных для люминесцентной маркировки длинах волн, до 15 и 23% (515 и 1030 нм соответственно). Несмотря на значительное снижение интенсивности прошедшего излучения, экспериментально измеренное нелинейное поглощение образца повышается не так сильно ($\beta_2 = 1.7 \pm 0.18\text{ см}^2/\text{ТВт}^2$), при этом считывание записанной в алмазе люминесцентной микрометки также остается возможным (рис. 7b). Как видно на рис. 7с, снижение пропускания образца сказывается на снижении регистрируемой люминесценции отдельной микрометки, при этом, в отличие от пропускания, снижающегося в 2.6 раза (с 40 до 15%) при проведении пластической деформации, интенсивность регистрируемо-

го пика люминесценции (660 нм) падает значительно сильнее – в 27 раз.

4. В заключение, успешно проведенная многофотонная фемтосекундная микромаркировка (модификация и считывание) алмаза на длине волны 525 нм через оптический контакт с пластиной ZnS подтверждает применимость данного метода и, в частности, сульфида цинка, как возможного материала для твердотельной иммерсии. Проведенное считывание микромаркировки через ZnS, претерпевший высокотемпературную пластическую деформацию в атмосфере аргона, несмотря на помутнение иммерсионной среды, подтверждает применимость метода при анализе неограниченных алмазов и камней сложной формы.

Финансирование работы. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 21-79-30063).

Конфликт интересов. Авторы не имеют конфликта интересов.

1. R. A. Khmel'nitsky, O. E. Kovalchuk, Y. S. Gulina, A. A. Nastulyavichus, G. Y. Kriulina, N. Y. Boldyrev,

- S. I. Kudryashov, A. O. Levchenko, and V. S. Shiryayev, *Diam. Relat. Mater.* **128**, 109278 (2022).
2. Д. В. Сизмин, *Нелинейная оптика*, учеб. пособие, изд. СаоФТИ, Саров (2015).
3. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
4. С. А. Ахманов, А. П. Сухоруков, Р. В. Хохлов, *Успехи физических наук* **93**, 1 (1967).
5. Н. Б. Делоне, *Соросовский образовательный журнал* **3**, 75 (1996).
6. Н. А. Смирнов, А. О. Левченко, С. В. Кузнецов, А. Б. Егоров, В. В. Шутов, П. А. Данилов, А. А. Настулявичус, С. И. Кудряшов, А. А. Ионин, *Оптика и спектроскопия* **131**, 2 (2023).
7. E. W. van Stryland and M. Sheik-Bahae, *Proc. SPIE* **10291**, 488 (1997).
8. Ю. С. Гулина, *Оптика и спектроскопия* **130**, 4 (2022).
9. Y. Gulina, J. Zhu, G. Krasin, E. Kuzmin, and S. Kudryashov, *Photonics* **10**(10), 1177 (2023).
10. Y. Dumeige, F. Treussart, R. Alleaume, T. Gacoin, J.-F. Roch, and P. Grangier, *J. Lumin.* **109**(2), 61 (2004).
11. Э. В. Караксина, *Получение и свойства поликристаллического сульфида цинка для ИК оптики, автореферат докт. дисс.*, Нижний Новгород (2004).