

Трансформации спектра оптического фонона, возбуждаемого в комбинационном рассеянии в объеме алмаза ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности

С. И. Кудряшов⁺¹⁾, П. А. Данилов⁺, П. А. Сдвиженский*, В. Н. Леднев*, Ц. Чень⁺, С. А. Остриков[×],
Е. В. Кузьмин⁺, М. С. Ковалев^{+×}, А. О. Левченко⁺

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

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

[×]МГТУ им. Н. Э. Баумана, 105005 Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 декабря 2021 г.

После переработки 11 января 2022 г.

Принята к публикации 12 января 2022 г.

При дофиламентационном возбуждении природного алмаза ультракороткими лазерными импульсами с длиной волны 515 нм, фиксированной интенсивностью и варьируемой длительностью 0.3–12 пс в спектре фотолюминесценции наблюдался сигнал спонтанного комбинационного рассеяния на частоте трехкратно вырожденного центрозонного оптического фонона алмаза. При длительностях импульса в диапазоне 0.6–1.3 пс наблюдалось неоднородное синее уширение линии, почти симметричное расщепление линии на три компоненты (2.3–6.3 пс) и, наконец, очень сильное однородное уширение всей линии (6.3–12 пс). Наблюдаемые впервые трансформации формы линии оптического фонона связываются с субпикосекундной динамикой электрон-дырочной плазмы и (суб)пикосекундной динамикой локальных механических напряжений, индуцированных плазмой и неравновесными фононами.

DOI: 10.31857/S1234567822050020

1. Возбуждение объема алмаза фокусированными интенсивными ультракороткими (фемто- и пикосекундными, УКИ) лазерными импульсами приводит к возбуждению фотолюминесценции [1, 2], сигнала комбинационного рассеяния [3], прямой лазерной записи микробитов фотолюминесцентных меток для объемной микромаркировки алмазов [4]. Тем не менее, в отличие от поверхности алмазов [5], локальная динамика электрон-дырочной плазмы, решеточная и структурно-фазовая динамика практически не исследованы в связи с неразвитостью экспериментальных подходов для динамических микроскопических исследований. В результате, для таких условий локального взаимодействия УКИ с диэлектриками в отсутствие надежных данных зондирования зоны взаимодействия предсказываются аномально высокие давления (до 1 ТПа) и температуры (до 10^6 К) [6]. В случае алмазов локальное воздействие высоких давлений и температур приводит к сильным изменениям структуры оптических центров на базе примесного азота в позициях замещения [7], поэтому локальная динамическая диагностика высоких темпе-

ратур и давлений имеет особое значение как в фундаментальном, так и прикладном отношении.

В настоящей работе в условиях возбуждения природного алмаза в дофиламентационном режиме под действием УКИ с варьируемой длительностью 0.3–12 пс, но фиксированной интенсивностью или плотностью энергии в спектре спонтанного комбинационного рассеяния наблюдались динамические трансформации формы линии трехкратно вырожденного центрозонного оптического фонона, которые можно связать с локальными механическими напряжениями в фокальной области.

2. В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника (515 нм) волоконного иттербиевого фемтосекундного лазера Satsuma с длиной волны $\lambda_{\text{las}} = 1030$ нм (полуширина – 7 нм), варьируемой длительностью положительно-чирпированного импульса $\tau \approx 0.3$ –12 пс и максимальной энергией в импульсе $E_{\text{max}} = 10$ мкДж в ТЕМ₀₀-моду. Лазерное излучение фокусировалось на глубину 200 мкм под поверхность стационарного алмазного кубика (размер – $2 \times 2 \times 2$ мм) Iab-типа с помощью микро-объектива с числовой апертурой $NA = 0.25$ в пятно с измеренным радиусом

¹⁾e-mail: kudryashovsi@lebedev.ru

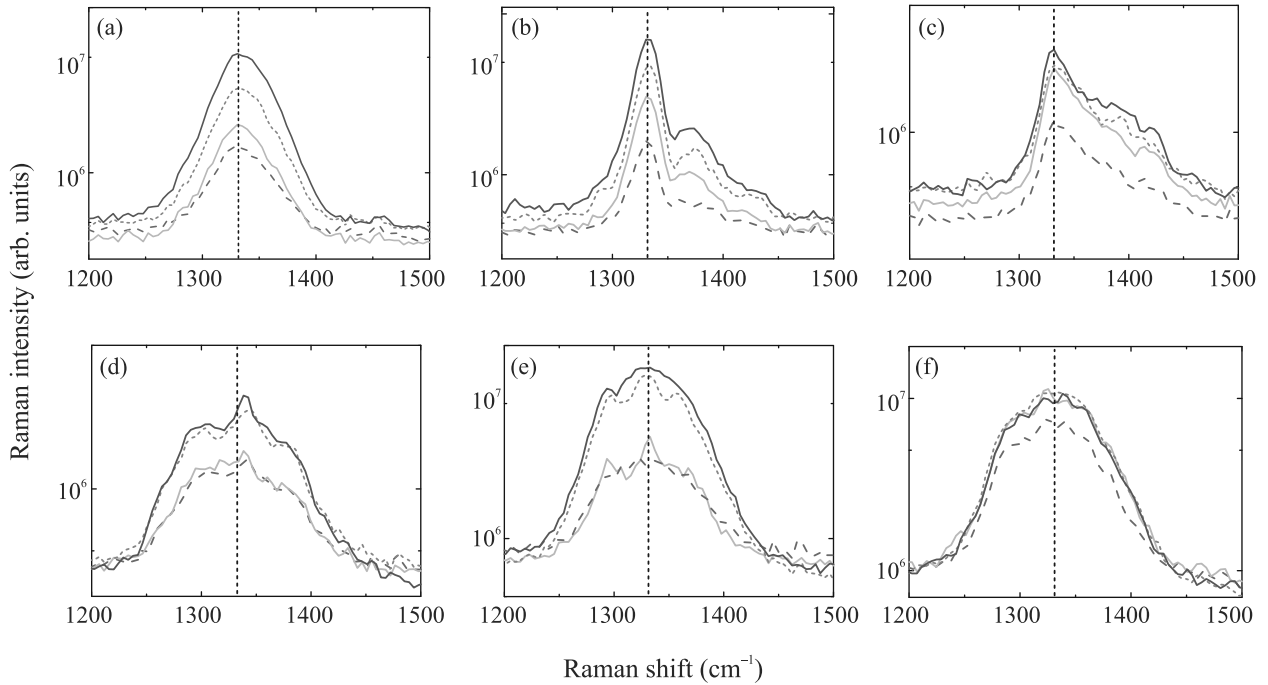


Рис. 1. (Цветной онлайн) Характерные спектры КР-сигнала центрального оптического фотона алмаза для различных длительностей УКИ: 0.3 (а), 0.69 (б), 1.3 (с), 2.3 (д), 6.3 (е) и 12 (ф) пс. Цветами показаны спектры для разных падающих пиковых интенсивностей УКИ: 0.03 (темно-серая штрихованная кривая), 0.06 (светло-серая кривая), 0.12 (оранжевая пунктирная кривая), 0.24 (бордовая кривая) ТВт/см². Пунктирная линия показывает центр линии фонона 1332 см⁻¹

$R_{1/e} \approx 1.8$ мкм, а возбужденная фотолюминесценция видимого диапазона (500–700 нм) и сигнал комбинационного рассеяния на длине волны 552 нм (отстройка около 1300 см⁻¹) собирались в схеме бокового рассеяния кварц-флюоритовым микрообъективом (NA = 0.2) и далее фокусировались на входную щель спектрометра с ПЗС-камерой Andor с электронным затвором и усилителем яркости. Зависимость интенсивности нерезонансного сигнала комбинационного рассеяния (КР) имела линейный характер по пиковой мощности лазерных импульсов и связывалась с безынерционным спонтанным рассеянием излучения накачки на оптическом фоне алмаза (волновое число 1332 см⁻¹ [8]) в каждом акте через короткоживущее (~1 фс) виртуальное состояние в запрещенной зоне. Для анализа динамики электронных и решеточных процессов в фокальной области алмаза спектры КР-сигнала снимались при фиксированной пиковой интенсивности положительно-чирпированных квази-монохроматических УКИ с варьируемой длительностью (0.3–12 пс) путем пропорционального увеличения энергии импульсов, а для анализа кумулятивных эффектов – при фиксированной плотности энергии (энергии) УКИ, причем в обоих случаях –

в дофиламентационном режиме распространения УКИ, где критическая мощность самофокусировки в природном алмазе на длине волны 515 нм оценивалась на уровне 0.1 МВт (пиковая интенсивность – 1 ТВт/см²) по сравнению с критической мощностью ≈ 0.5 МВт на длине волны 1030 нм [9].

3. Полученные динамические спектры центрального оптического фонона от интенсивности УКИ 0.03, 0.06, 0.12 и 0.24 ТВт/см² в зависимости от длительности УКИ 0.3–12 пс (рис. 1а–ф) показывают постепенную трансформацию формы синглетной линии. Отметим, что сама наблюдаемая полуширина линии $\Delta\omega \approx 60$ –70 см⁻¹ (рис. 1а) оказывается много больше полуширины линии этого фонона в стационарной КР-спектроскопии ($\Delta\omega \approx 1.7$ см⁻¹ [10]) и определяется шириной линии самого УКИ (1.7 нм на длине волны 515 нм, $\Delta\omega \approx 70$ см⁻¹), а не спектральным разрешением системы детектирования, в результате свертки профилей линий фонона и УКИ. Тем не менее, при длительности импульса 0.6–1.3 пс наблюдалось неоднородное синее уширение линии вплоть до отщепления отдельного “синего” пика, сдвинутого на $\Delta\nu \approx 40$ см⁻¹ (рис. 1б). Данный пик можно связать с ударным “синим” спектральным смещением линии под действием давления сжатия в

фокальной области в течение УКИ с появлением данной более слабой реплики основной синглетной линии, если уже в течение УКИ происходит генерация однородного напряжения сжатия. Это возможно, в частности, при генерации изотропных механических напряжений “электронной” природы под действием электрон-дырочной плазмы в результате электрон-фононного взаимодействия с участием центрозонных акустических фононов [11]

$$\sigma_{el}(\rho_{eh}) \approx D_{ac}\rho_{eh}, \quad (1)$$

достигающих амплитуды напряжений $\sigma_{el} \sim D_{ac}\rho_{eh} \sim 1-10$ ГПа при величине акустического потенциала деформации $D_{ac} \approx 10$ эВ [12] и плотности электрон-дырочной плазмы $\rho_{eh} \sim 10^{21}-10^{22}$ см⁻³. Для сравнения, с использованием калибровочных соотношений для гидростатического давления $\Delta\nu/\sigma \propto 3.2$ см⁻¹/ГПа [10] получается схожая величина $\sigma_{el} \sim 10$ ГПа. Альтернативно, можно рассматривать наблюдаемую на рис. 1b двух-пиковую структуру как динамическое расщепление в течение УКИ под действием анизотропных напряжений – на дублет и синглет, если под действием электрон-дырочной плазмы генерируются существенно более высокие одноосные напряжения сжатия вдоль осей [111] или [100] [13], вызывающие расщепление согласно калибровочным соотношениям [10]

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{[111]} &\approx (2.2 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа})\sigma, \\ \Delta\nu_{[100]} &\approx (0.73 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа})\sigma. \end{aligned} \quad (2)$$

Такие напряжения могут формироваться неравновесными (“горячими”) длинноволновыми акустическими фононами при релаксации носителей, например, в низколежащих X-долинах зоны проводимости ([100]-напряжения). В частности, расщепление [111]-типа может быть вызвано “спящим” фононом (“silent” phonon), возбуждаемым как смещение подрешеток одновременно при возбуждении центрозонного оптического фотона [14]. К сожалению, поскольку эффект динамической трансформации линии оптического фонона алмаза в течение УКИ наблюдается впервые, на данном этапе более детальный анализ причин трансформации затруднителен. Тем не менее, заметим, что с ростом длительности импульса от 0.6 до 1.3 пс ударный характер спектральной трансформации становится менее выраженным, но сам сдвиг становится более сильным (с выраженным краем около 1428 см⁻¹, сдвиг $\Delta\nu \approx 96$ см⁻¹) и монотонным (рис. 1c). Этот факт указывает на еще большие динамические давления сжатия (до 30 ГПа для

изотропных напряжений или 45–130 ГПа для анизотропных напряжений), которые могут существенно трансформировать присутствующие в фокальной области оптические центры [7]. Заметим, что гидростатические давления того же порядка ($\sim 10^2$ ГПа) оценивались в работе [5] в случае поверхностной абляции алмаза фс-лазерными импульсами при интенсивностях ~ 5 ТВт/см².

При больших длительностях УКИ в диапазоне 2.3–6.3 пс наблюдается почти симметричное расщепление линии на три компоненты – два отщепленных синглета вокруг несмещенного синглета (рис. 1d, e). Подобный характер расщепления свидетельствует о генерации менее симметричных – двух- или трехмерных – напряжений, в результате ангармонического фонон-фононного распада – например, оптических фононов в акустические [15], с генерацией “горячих” фононных мод и низко-симметричных полей напряжений на временах электрон-фононной термализации в алмазе ≤ 2 пс [16]. Наблюдаемые расщепления линии $\Delta\nu \sim 30-40$ см⁻¹ можно связать посредством соотношений (2) с неравновесными решеточными напряжениями $\sim 20-60$ ГПа.

Наконец, для длительностей УКИ в диапазоне 6.3–12 пс наблюдается очень сильное однородное уширение всей линии с величиной полуширины $\Delta\omega \approx 100$ см⁻¹ (рис. 1f). Этот эффект только еще раз подчеркивает неравновесный характер механических анизотропных напряжений при меньших длительностях УКИ, который снимается при термализации решеточных возбуждений после 6.3 пс с генерацией поля изотропных термических напряжений.

Примечательно, что примерно аналогичную картину трансформации спектров оптического фотона можно увидеть в зависимости от фиксированной плотности энергии УКИ с величинами 0.16 и 0.32 Дж/см² (рис. 2a–f), также осознанно выбранными соответствующими дофиламентационному характеру взаимодействия УКИ с алмазом. Таким образом, непосредственным сравнением спектров при фиксированной интенсивности (рис. 1) или плотности энергии (рис. 2) УКИ в зависимости от длительности chirпированных импульсов не удается однозначно установить, являются ли эффекты динамическими (зависят в первую очередь от времени) или кумулятивными (зависят от накопленной в течение УКИ плотности энергии).

В результате, для более детального анализа временных и энергетических эффектов в динамике состояния алмаза в фокальной области, отражаемого наблюдаемой на рис. 1, 2 формой линии оптического фонона, была построена диаграмма в координа-

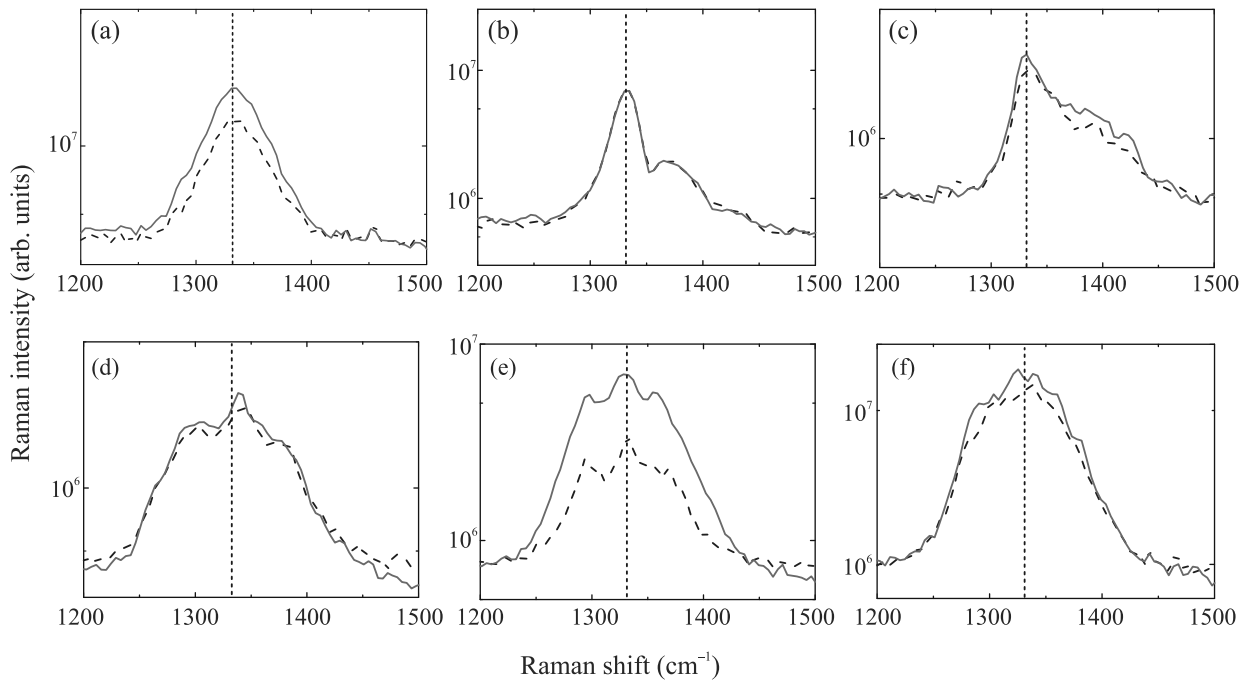


Рис. 2. (Цветной онлайн) Характерные спектры КР-сигнала центрального оптического фотона алмаза для различных длительностей УКИ: 0.3 (a), 0.69 (b), 1.3 (c), 2.3 (d), 6.3 (e) и 12 (f) пс. Цветами показаны спектры для разных значений пиковой плотности энергии УКИ: 0.16 (темно-синяя штриховая кривая) и 0.32 (светло-серая кривая) Дж/см². Пунктирная линия показывает центр линии фона 1332 см⁻¹

тах “интенсивность–длительность УКИ” (рис. 3). С учетом анализа всего объема данных (лишь частично представленного на рис. 1, 2) для интенсивности УКИ < 1 ТВт/см² (интенсивность, отвечающая критической мощности самофокусировки) и длительности 0.3–12 пс, типы трансформации линии оптического фона связаны на рисунке с физическими эффектами, природа которых обсуждалась выше применительно к рис. 1 и представленными здесь в виде соответствующих цветных областей. Интерес для анализа представляют границы областей – вертикальные в случае исключительно внутренних причин (независимость от интенсивности УКИ в данных пределах), или псевдо-гиперболические в случае кумулятивной зависимости исключительно от плотности энергии, что в обоих случаях является определенной абстракцией. Тем не менее, очевидно, что динамика реализации большинства эффектов – “синего” уширения, симметричного расщепления под действием анизотропного напряжения – определяться лишь внутренними факторами динамики релаксации вложенной энергии в алмазе, тогда как итоговое однородное тепловое уширение, связанное с нагревом фокального объема, ускоряется с ростом интенсивности УКИ, т.е. носит кумулятивный характер. К сожалению, поскольку данные динамические спектральные

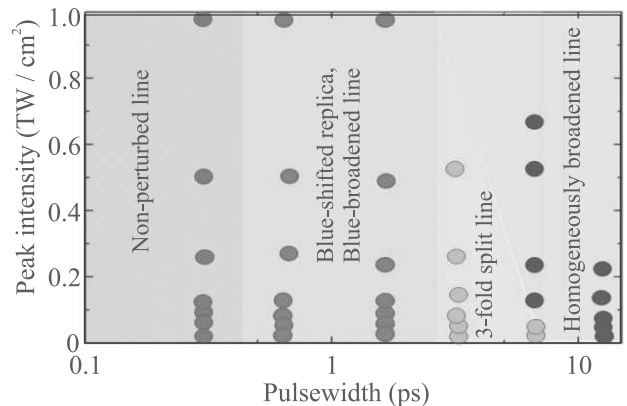


Рис. 3. (Цветной онлайн) Условная диаграмма основных эффектов в трансформации спектра оптического фона алмаза в координатах “интенсивность–длительность УКИ”. Цветные круги представляют экспериментальные данные. Условные границы областей определены по абсциссе с ошибкой, равной половине разницы между соседними значениями длительности импульсов

трансформации линии оптического фона в алмазе под действием УКИ наблюдаются впервые, сопоставление с предшествующими работами не представляется возможным (за исключением статических экспериментов с давлением и температурой [10, 14, 16]).

4. В заключение, в фокальной области внутри природного алмаза под действием положительно-чирпированных ультракоротких лазерных импульсов видимого диапазона с варьируемой длительностью и пиковой интенсивностью в реальном времени в течение возбуждающих импульсов генерировался сигнал спонтанного комбинационного рассеяния с участием трехкратно вырожденного оптического фонона. При субпикосекундной длительности импульса наблюдается постепенная трансформация синглетной линии в дублет с синей репликой, отражающей, по-видимому, изотропные плазма-индуцированные напряжения в решетке уровня 10 ГПа, и далее симметричное пикосекундное расщепление линии на триплет при генерации в решетке анизотропных напряжений, связанных с неравновесными акустическими фононами. Наконец, при длительности около 12 пс термализация энергии в решетке приводит к однородному уширению синглетной линии оптического фонона без сдвига. В итоге, продемонстрирован новый физический эффект, допускающий в перспективе возможность локальной динамической диагностики механических напряжений в объеме алмаза с помощью возбуждающих/зондирующих (суб)пикосекундных лазерных импульсов. Такая диагностика может пролить свет на природу локальных структурных превращений оптических центров в объеме материала под действием ультракоротких лазерных импульсов.

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

1. M. Zukerstein, F. Trojánek, M. Kozák, and P. Malý, *J. Lumin.* **231**, 117774 (2021).
2. S. I. Kudryashov, R. A. Khmel'nitskii, P. A. Danilov, N. A. Smirnov, A. O. Levchenko, O. E. Kovalchuk,

- M. V. Uspenskaya, E. A. Oleynichuk, and M. S. Kovalev, *Opt. Lett.* **46**, 1438 (2021).
3. S. M. Pimenov, I. I. Vlasov, A. A. Khomich, B. Neuenschwander, M. Muralt, and V. Romano, *Appl. Phys. A* **105**, 673 (2011).
4. S. I. Kudryashov, P. A. Danilov, N. A. Smirnov, N. G. Stsepuro, A. E. Rupasov, R. A. Khmel'nitskii, E. A. Oleynichuk, E. V. Kuzmin, A. O. Levchenko, Y. S. Gulina, S. N. Shelygina, I. V. Sozaev, M. S. Kovalev, and O. E. Kovalchuk, *Appl. Surf. Sci.* **575**, 151736 (2021).
5. D. H. Reitze, H. Ahn, and M. C. Downer, *Phys. Rev. B* **45**, 2677 (1992).
6. E. G. Gamaly, S. Juodkazis, K. Nishimura, H. Misawa, B. Luther-Davies, L. Hallo, P. Nicolai, and V. Tikhonchuk, *Phys. Rev. B* **73**, 214101 (2006).
7. I. A. Dobrinets, V. G. Vins, and A. M. Zaitsev, *HPHT-treated diamonds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2013).
8. A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*, Springer Publishing House, Berlin, Heidelberg, N.Y. (2001).
9. S. I. Kudryashov, A. O. Levchenko, P. A. Danilov, N. A. Smirnov, and A. A. Ionin, *Opt. Lett.* **45**(7), 2026 (2020).
10. M. H. Grimsditch, E. Anastassakis, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **18**, 901 (1978).
11. C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, *Phys. Rev. B* **34**, 4129 (1986).
12. M. Kozák, F. Trojánek, and P. Malý, *New J. Phys.* **17**, 053027 (2015).
13. M. Cardona, *Phys. Status Solidi B* **241**, 3128 (2004).
14. M. Pu, F. Zhang, S. Liu, T. Irifune, and L. Lei, *Chinese Phys. B* **28**, 053102 (2019).
15. P. G. Klemens, *Phys. Rev. B* **11**, 3206 (1975).
16. J. B. Cui, K. Amtmann, J. Ristein, and L. Ley, *J. Appl. Phys.* **83**(12), 7929 (1998).