

Углеродная фотоника

В.И.Конов

Обсуждаются свойства и перспективы использования в качестве оптических элементов и устройств новых углеродных материалов: моно- и поликристаллических алмазных CVD-пленок и пластин, одностенных углеродных нанотрубок, графена.

Ключевые слова: фотоника, лазеры, углерод, алмаз, нанотрубки, графен.

1. Введение

Уже давно природные монокристаллы алмаза, обладающие совокупностью уникальных характеристик (прозрачность в диапазоне от УФ до СВЧ, рекордные твердость и теплопроводность, высокая радиационная и химическая стойкость и др.) привлекают к себе внимание как к уникальному оптическому материалу. Однако их широкое практическое использование сдерживается, прежде всего, высокой стоимостью, а также ограниченностью размеров и плохой воспроизводимостью свойств кристаллов даже в пределах одной партии. Из работ, относящихся к углеродной фотонике, можно выделить лишь исследования по детекторам излучений на основе природных монокристаллов алмаза [1] и их применение с целью профилирования и полировки металлооптики для мощных ИК лазеров [2]. Другой известный и широко распространенный углеродный материал – графит – только с большой натяжкой можно считать оптическим: из-за высокого поглощения излучения (коэффициент поглощения света не менее 10^5 см^{-1}) графит используется лишь как идеальный поглотитель.

В последние годы развитие технологий позволило синтезировать как известные углеродные материалы, например алмаз, с превосходящими или новыми свойствами и меньшей стоимостью, так и неизвестные ранее оптические углеродные материалы. Их принято называть новыми углеродными материалами, и к ним относятся, в первую очередь, синтетические поли- и монокристаллические алмазные CVD-пленки и пластины [3, 4], одностенные углеродные нанотрубки [5] и графен [6]. Исследования этих материалов в последние годы бурно развиваются (сотни публикаций ежегодно), но их промышленное производство и применения только разворачиваются. Хотя наибольшее внимание пока привлекают перспективы использования новых углеродных материалов в области

обработки материалов, микро- и нанoeлектроники, применение этих материалов в области фотоники также выглядит весьма многообещающим.

Настоящая статья представляет собой обзор результатов исследований новых углеродных материалов для фотоники, проводимых в Центре естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН (ИОФ РАН). Работы ведутся по трём взаимосвязанным направлениям:

- газофазный синтез алмазных плёнок и пластин (CVD-алмаза), углеродных нанотрубок, графена, исследование их оптических и иных характеристик;
- селекция, модификация и обработка новых углеродных материалов, в том числе с использованием лазеров;
- разработка физических основ, методов изготовления углеродных элементов и устройств фотоники и их исследование.

2. Получение новых углеродных материалов оптического качества

Газофазное осаждение (CVD-процесс) алмазных плёнок и пластин осуществляется с помощью специально разработанных (совместно с ООО «Оптосистемы») СВЧ плазмохимических реакторов [7]. В качестве основной используется смесь $\text{CH}_4\text{--H}_2$. Температура подложки (700–1000 °C) определяется теплопередачей от контактирующей с ней плазмы и контролируется пирометром. В зависимости от типа подложки реализуется один из двух базовых режимов синтеза.

Если подложка представляет собой монокристалл алмаза, то при соответствующем выборе режимов наращиваются эпитаксиальные слои алмаза, толщина которых может превышать 1 мм, а поперечный размер определяется размерами подложки. Обычно для этих целей используются монокристаллы алмаза, синтезируемые методом высоких давлений и температур. Как правило, их поперечный размер не превышает 5×5 мм, и после предварительной обработки поверхности в Ag--O_2 -плазме можно вести осаждение одновременно на нескольких таких подложках с ориентацией (100). Затем полученные слои монокристаллического CVD-алмаза отделяются от алмазной подложки с помощью лазерной резки и полируются, становясь алмазными пластинами оптического качества.

В.И.Конов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: vik@nsc.gpi.ru

Поступила в редакцию 10 июня 2015 г., после доработки – 31 августа 2015 г.

Типичные скорости роста монокристаллов CVD-алмаза составляют 5–10 мкм/ч, однако поиск нетрадиционных режимов осаждения, например добавление в газовую смесь аргона или азота, позволяет поднять скорость осаждения на порядок с сохранением высокого оптического и даже электронного качества CVD-алмаза. В настоящее время лучшие синтезируемые нами образцы имеют ширину рамановского пика $\sim 1.7 \text{ см}^{-1}$ на частоте 1332.5 см^{-1} и содержат азот и водород в концентрации 15–40 ppb и 0.3–4 ppm соответственно [8]. По всем этим параметрам синтезированные алмазные пластины превосходят лучшие природные монокристаллы алмаза. С помощью лазерного флэш-метода измерялась теплопроводность отделённых от подложки слоёв монокристаллического CVD-алмаза. Это очень важный параметр, в значительной мере определяющий возможность использования алмазной оптики в мощных установках – лазерах и источниках синхротронного излучения. Измеренный коэффициент теплопроводности составил $\sim 19 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$ [9], что близко к лучшим значениям для природных монокристаллов алмаза и примерно в 4 раза больше, чем у меди – лучшего из традиционных теплоотводящих материалов.

При использовании кремниевых подложек осуществляется синтез поликристаллического алмаза. Площадь зоны осаждения определяется размерами плазмы и подложки и в используемых СВЧ реакторах (мощностью 6 кВт) составляет $\sim 30 \text{ см}^2$. Толщина получаемых алмазных плёнок и пластин варьируется от 50 нм до 1.5 мм. Они имеют характерную для поликристаллов колоннообразную структуру и максимальный размер кристаллитов 0.1–0.2 от толщины плёнок. После проведения синтеза кремниевую подложку можно полностью или частично удалить методом химического травления и таким образом получить поликристаллические алмазные мембраны или пластины. Для создания из них оптических элементов с гладкой поверхностью и заданными формой и размером требуется их лазерная резка и механическая (механохимическая) полировка.

Поликристаллический CVD-алмаз имеет существенно большие размеры, чем монокристаллический, но его оптические и теплопроводностные характеристики несколько хуже. Что касается теплопроводности, то исследования [10] показали, что переход к моноизотопному углероду в метане, несмотря на наличие межзёренных границ, позволяет достичь в поликристаллических CVD-плёнках коэффициента теплопроводности $\sim 24 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$ (0.05% C^{13}). Это даже больше, чем у лучших монокристаллов алмаза с природным изотопным составом. Ещё больших значений теплопроводности следует ожидать от CVD-монокристаллов моноизотопного алмаза. Типичные скорости осаждения поликристаллического алмаза составляют 1–10 мкм/ч и уменьшаются с ростом его оптического качества. Отметим также ещё одно свойство алмаза, важное в случае его применения при изготовлении оптики для мощных ИК лазеров. Это – очень низкий коэффициент изменения его показателя преломления с температурой, составляющий $1.3 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Локальное лазерное облучение и нагрев алмаза (до $\sim 800^\circ\text{C}$ на поверхности и до $\sim 2000^\circ\text{C}$ в объёме) позволяет трансформировать его в графит, точнее в графитоподобные фазы. Такой графитизированный алмаз становится непрозрачным и электропроводящим (различие в коэффициентах поглощения света для алмаза оптически-

го качества и графита составляет 7–8 порядков, ещё больше оно для коэффициентов электропроводности). Этот эффект является основополагающим для создания поверхностных и объёмных алмазных микро- и наноструктур с помощью лазерного излучения [11]. Графитизированный материал можно удалить химическим травлением (в том числе из объёма, если графитизированная структура выходит на поверхность образца) либо с помощью лазерного излучения. Если графитизированный материал нагревается лазерным импульсом до температуры $\sim 4000^\circ\text{C}$, то при варьировании длительности лазерных импульсов от фемто- до микросекунд реализуется его испарительная абляция со скоростями от 10 нм/имп. до 10 мкм/имп. Облучая графитизированную поверхность менее интенсивным лазерным импульсом в химически активной среде, например в воздухе, можно инициировать её локальное травление. При этом за импульс удаляются, как правило, ультратонкие слои толщиной $\sim 1 \text{ нм}$. Ещё более тонкие слои алмаза удаётся удалять при пониженных интенсивностях излучения в отсутствие сколько-нибудь заметной графитизации поверхности алмаза. В этих случаях доминируют не термо-, а фотопротексы, и в среднем за импульс удаляются отдельные атомы (кластеры атомов) углерода. Такой режим был назван наноабляцией.

Для синтеза одностенных углеродных нанотрубок чаще всего используется электродуговой плазменный реактор [12], наполненный нейтральным газом (He). Электрическая дуга зажигается между двумя графитовыми стержнями, один из которых (анод) заполняется наночастицами катализатора. Производительность установки составляет $\sim 10 \text{ г}$ продукта в день. Образующийся продукт состоит из одностенных углеродных нанотрубок с диаметром 1–1.5 нм и длиной 1–10 мкм (всего около 15%), сажи и частиц катализатора. Кроме того, отдельные нанотрубки собираются в жгуты и удерживаются там силами Ван-дер-Ваальса, причём в жгутах имеются как металлические, так и полупроводниковые нанотрубки, свойства которых определяются их диаметром и спиральностью. Для выделения монодисперсных фаз индивидуальных нанотрубок применяются специальные методы, основными из которых являются диспергирование жгутов в водных суспензиях с помощью мощного ультразвука и связывание отдельных нанотрубок молекулами сурфактантов с последующим удалением сажи и нанокатализаторов в ультрацентрифуге (ускорение до $200000g$). Кроме того, для разделения фракций на металлическую и полупроводниковую применяются градиентное центрифугирование и другие методы.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света позволяет измерять диаметры нанотрубок, а спектрально-люминесцентная диагностика – определять энергетический спектр оптических переходов. В результате удаётся получить водные суспензии одиночных нанотрубок с ярко выраженными и контролируемыми линиями поглощения света, характерными для металлических и полупроводниковых трубок в видимом и ближнем ИК (вплоть до длины волны $\lambda \approx 2 \text{ мкм}$) диапазонах спектра [13]. Разработаны технологии введения одиночных нанотрубок в водорастворимые полимеры. В результате имеется возможность работать с тремя видами содержащих нанотрубки сред: с водными суспензиями, со свободными полимерными плёнками, а также с покрытиями на оптических подложках, например кварцевых пластинах. Протде-

монстрирована возможность селекции нанотрубок с помощью лазерного воздействия. Показано, что при резонансном облучении суспензий с нанотрубками фемтосекундными лазерными импульсами можно удалять («выжигать») как полупроводниковую, так и металлическую фракции [14].

Графен – уникальный оптический материал, так же как алмаз прозрачный в широком спектральном диапазоне – от видимого до терагерцевого. Графен может быть как однослойным, так и многослойным (переход к графиту происходит при числе слоёв более 5–10). При этом каждый слой поглощает всего 2.3% энергии падающего излучения, что даёт уникальную возможность контролировать число слоёв в графеновом листе по его оптическому пропусканию. Другой надёжный способ определения числа графеновых слоёв и качества материала – комбинационное рассеяние света. Хотя первоначально графен получался чисто механическим способом (отрывом от монокристаллического графита), в дальнейшем основным методом его получения стало газофазное осаждение с последующим отделением графеновых листов и их перенесением с ростовой подложки на рабочую, роль которой в оптических исследованиях выполняют полированные прозрачные пластины. В наших экспериментах используется метод химического газофазного осаждения графена из смеси метана и водорода на горячую металлическую подложку (никелевая или медная фольга), нагреваемую электрическим током. Это позволяет получать графеновые листы с различным числом слоёв (от одного до пяти) площадью до 10^4 мкм² и более.

Таким образом, можно утверждать, что для синтеза всех трёх рассматриваемых материалов (синтетических алмазных плёнок и пластин, углеродных нанотрубок и графена) применяются схожие технологии.

Графен может иметь свои производные – квантовые структуры с более низкой размерностью. Например, графеновые полоски, которые можно создать различными методами. Если ширина полоски мала (менее 10 нм), то она является уже не двумерным, как графеновый лист, а одномерным углеродным нанобъектом. В нём появляется запрещённая зона, которой можно управлять, меняя ширину полоски. Наконец, если из графенового листа вырезать структуру с размерами по обеим координатам менее 10 нм, то получится ещё один интересный нанобъект – углеродная квантовая точка. Кроме того, существуют комбинации одностенных углеродных нанотрубок и полосок графена. Например, можно синтезировать внутри нанотрубок полоски графена из молекул углеводорода (в частности, корона C₁₂H₂₄), проникающих внутрь нанотрубок. В результате в таком комбинированном углеродном наноматериале удаётся получить специфические полосы люминесценции в видимом диапазоне [15].

3. Разработка оптических элементов и устройств

Алмазная оптика для мощных ИК лазеров. Создание и широкое применение в промышленности для обработки материалов (сварка, резка, упрочнение поверхности) волоконных и СО₂-лазеров со средней мощностью до 10 кВт и более и длиной волны 1 мкм и ~10 мкм соответственно поставили вопрос о новых оптических материалах. С одной стороны, они должны быть достаточно прозрачны для ИК излучения, а с другой – как можно более эффек-

тивно отводить пусть и малую, но, тем не менее, значительную по абсолютному значению долю выделяемой в них тепловой мощности. В этом плане крайне привлекательно использование поликристаллических алмазных CVD-пластин, обеспечивающих уникальное сочетание высокого оптического качества, эффективного теплоотвода, большой апертуры и низкой (особенно по сравнению с природными монокристаллами) цены. Совместные эксперименты ИОФ РАН и НПО «Астрофизика» [16] наглядно продемонстрировали достоинства силовой алмазной ИК оптики. Использовались поликристаллические алмазные CVD-пластины собственного производства диаметром 25 мм и толщиной 1.3 мм, отполированные с обеих сторон. Теплопроводность, измеренная поперёк ростовой поверхности этих пластин, составила 19.7 Вт/(см·К) (теплопроводность вдоль их ростовой поверхности обычно на 20%–30% ниже из-за влияния границ зёрен). Пластины помещались в водоохлаждаемый медный теплоотводящий корпус. Для облучения использовался волоконный иттербиевый лазер ($\lambda = 1.07$ мкм) мощностью 10 кВт. Порог оптического разрушения алмазной пластины при диаметре пятна облучения 0.33 мм составил 11.7 МВт/см², что значительно превышает лучевую стойкость других известных оптических материалов, прозрачных в ИК диапазоне.

Отметим, что CVD-алмаз высокого качества является рекордно прозрачным в микроволновом диапазоне материалом. Например, синтезированные нами поликристаллические алмазные пластины имели тангенс угла потерь на уровне 10^{-5} [17]. Неудивительно поэтому, что в настоящее время алмазные CVD-окна с апертурой до 10 см оказались совершенно уникальными в качестве окон для вывода сверхмощного терагерцевого излучения гиротронов, производимых в Институте прикладной физики РАН.

Прозрачен алмаз и для синхротронного излучения. Помимо вывода такого излучения в атмосферу, алмаз может быть материалом, из которого изготавливаются преломляющие рентгеновские линзы. Они представляют собой пластины, в которых методом лазерной резки формируется ряд отверстий с последовательно убывающим поперечным размером. Каждое из отверстий образовано двумя парабололами, а качество линз зависит от вертикальности и дефектности стенок, которые определяются режимом абляционного удаления алмазного материала интенсивным импульсно-периодическим лазерным излучением.

Алмазная дифракционная оптика. Другой важной и широкой областью применения CVD-алмаза является дифракционная оптика для мощных источников излучения. Для изготовления прозрачного дифракционного элемента требуется создать заданный профиль одной из его поверхностей, глубина которого для алмаза примерно равна длине волны излучения (меньше в $n - 1$ раз, где n – показатель преломления материала). Менее жесткие требования предъявляются к пространственному разрешению дифракционных структур вдоль поверхности элемента. Используются два подхода к созданию микропрофилированной поверхности алмаза: фотолитография и лазерное рисование. Первый из них позволяет получать высокое пространственное разрешение и создавать структуры для видимого и ближнего ИК диапазонов с высокой эффективностью и точностью. Недостатком метода является необходимость использования фотошаблонов и трудности создания профильных и глубоких структур в алмазе.

Другой метод, используемый в наших работах [18], основан на лазерной абляции алмаза сканирующим лазерным пучком. Сфокусированный лазерный пучок вызывает нагрев, графитизацию и испарение модифицированного поверхностного слоя алмаза излучением импульсно-периодического лазера. На очередной участок поверхности, определяемый размерами пятна облучения, подаётся столько импульсов, сколько требуется для удаления слоя материала заданной толщины. Различные дифракционные структуры формируются при облучении сканирующим квадратным (50×50 мкм) пятном излучения эксимерного КгF-лазера ($\lambda = 248$ нм, длительность импульсов 20 нс). Основным исследуемым дифракционным элементом была линза Френеля для излучения CO_2 -лазера ($\lambda = 10.6$ мкм). Время изготовления пластины диаметром 1 см при $f = 50$ Гц составляло несколько часов. После абляционной лазерной обработки на поверхности пластины оставался графитизированный слой, который удалялся термическим окислением. Затем измерялась эффективность алмазной линзы, которая для лучших образцов превышала 90%. Совместно с Институтом систем обработки изображений РАН был разработан и изготовлен целый ряд различных дифракционных алмазных элементов, например, трансформирующих гауссов пучок в «рамку» с однородным распределением энергии по лазерному пучку на заданном расстоянии от фокусатора [19].

Представляется, что наиболее привлекательными областями применения лазерной технологии изготовления дифракционных оптических элементов (ДОЭ) являются два спектральных диапазона: средний ИК и терагерцевый ($\lambda \sim 100$ мкм). В этих диапазонах легко добиться требуемого пространственного разрешения, а глубина структуры $\sim \lambda$ обеспечивается многоимпульсной лазерной абляцией (для фотолитографии это очень трудная задача). После лазерной обработки толщина алмазной пластины остаётся достаточно большой, что позволяет сохранить ее высокую механическую прочность. Основными проблемами на пути создания алмазных ДОЭ лазерным методом являются производительность процесса и качество (близость расчётного и реального профилей) поверхностных структур. Предполагается, что решить обе эти проблемы удастся при переходе к лазерам со сверхвысокой ($f \geq 1$ МГц) частотой следования интенсивных ультракоротких импульсов излучения, каждый из которых вызывает термическую графитизацию и абляцию алмаза.

Ещё одним перспективным методом изготовления поверхностных алмазных структур является метод реплики. Суть его заключается в следующем. Если создать микроструктуру на плоской поверхности кремниевой подложки и затем вырастить на ней поликристаллический алмаз, то поверхность алмазной пластины со стороны подложки также будет микроструктурирована. Далее кремниевая подложка удаляется химическим травлением. В результате получается алмазная пластина с рельефом, являющимся зеркальным отображением («негативом») структур, созданных на поверхности кремниевой пластины. Дополнительным преимуществом данного метода является высокая разработанность фотолитографических технологий структурирования поверхности кремния, а наиболее тонким моментом – необходимость создания высокой концентрации центров зародышеобразования алмаза для получения высококачественных микро- и наноструктур на поверхности подложки [20]. Для этой цели использу-

ются ультрадисперсные частицы наноалмаза (диаметр 3–5 нм), которые при ультразвуковой обработке удаётся наносить с концентрацией до $10^{10} - 10^{12}$ см⁻².

Алмазные 3D структуры. Метод реплики оказался весьма эффективным и для изготовления трёхмерных алмазных наноструктур. Для этого в качестве матрицы использовались кристаллы опала, состоящие из плотно упакованных сферических частиц SiO_2 диаметром 200–300 нм. Такие кристаллы служили подложкой для газофазного осаждения алмаза. При соответствующем нагреве и засеивании поверхности пор кристалла алмазными наночастицами, оказалось возможным заполнить ими опал. Далее послеростовое химическое травление образцов позволяло удалять двуокись кремния и создавать «обратный опал» из CVD-алмаза [21]. Недавно был реализован ещё более сложный (двухэтапный) вариант изготовления алмазных опаловых структур [22]. На первом этапе опаловая структура методом CVD заполняется кремнием, затем химическим травлением удаляются частицы двуокиси кремния и остаётся обратный кремниевый опал. На втором этапе он служит подложкой для осаждения алмаза, которым удаётся заполнить несколько (пока до 10) рядов структуры опала. Далее кремний удаляется и остаётся алмазный опал, причем сферические частицы в нём не сплошные, а полые. Отметим, что каждый из таких полых наноалмазов может быть отделён от опаловой структуры, не имеет аналогов и представляет самостоятельный научный и практический интерес.

Еще больше возможностей создания трёхмерных алмазных микроструктур открывают лазерные методы обработки. Во-первых, методом лазерной абляции можно локально удалять слои материала, получая, например, периодические структуры из каналов заданной и переменной глубины, в том числе из сквозных каналов. Так, в экспериментах [23] с помощью таких каналов глубиной $\lambda/4n$ (n – показатель преломления алмаза) был значительно уменьшен коэффициент отражения излучения CO_2 -лазера от алмазной пластины. Во-вторых, при острой фокусировке ультракоротких лазерных импульсов в объёме алмаза может быть осуществлена трансформация алмаза в графитоподобный углерод, обладающий значительно большей электропроводностью. Движение фокального объема по заданной траектории (например, при помещении образца на координатный столик) позволяет создавать различные проводящие графитизированные структуры внутри алмаза, в том числе криволинейные. По такой технологии в работе [24] были изготовлены алмазные фотонные кристаллы в виде параллельных графитовых нитей длиной 200 мкм, образующие внутри монокристалла алмаза квадратную матрицу с периодом 4 мкм. Результаты измерений коэффициента пропускания кристаллов в спектральном диапазоне 2–12 мкм находятся в хорошем согласии с данными численного моделирования. Отметим, что если графитизированные структуры выходят на поверхность алмазного образца, то они могут быть химически удалены (например, с помощью жидкостного травления), и, тем самым, в объёме алмаза можно создать полости сложной формы и структуры. В-третьих, известна комбинированная технология создания проводящих металлических структур в теле CVD-алмаза [25]. Процесс начинается с синтеза поликристаллической алмазной CVD-пластины заданной толщины. Затем осуществляется лазерная графитизация участков поверхности алмаза, которые предполагается металлизи-

ровать. Далее производится термическое осаждение металла (Ni, Cu) из металлосодержащей жидкости, при этом хорошая адгезия металлической пленки происходит только на предварительно графитизированных участках поверхности. И, наконец, образец вновь помещается в плазмохимический реактор, и вся его поверхность покрывается новым слоем CVD-алмаза. В результате металлические структуры оказываются закапсулированными в алмазе, а процедура может быть повторена многократно.

Алмазные детекторы. Широкозонные полупроводники уже давно используются для создания детекторов излучений. Инициирование межзонных переходов, поглощение на примесных центрах и многофотонное поглощение света, рентгеновского и более жестких излучений, а также воздействие частиц высоких энергий позволяют осуществить объёмную ионизацию материала детектора. Если теперь образец поместить между электрическими контактами и приложить электрическое поле, то можно зарегистрировать сигнал, пропорциональный концентрации созданных носителей заряда. Отметим важные преимущества алмазных детекторов: высокие лучевую стойкость и пробойное напряжение, малые темновые токи.

Ключевым параметром при разработке конструкции детектора является отношение L_0/L , где L – расстояние между электродами; $L_0 = \mu E \tau$ – длина сбора зарядов; μ – подвижность носителей; E – приложенное электрическое поле; τ – время жизни носителей. Для эффективной работы детектора необходимо выполнить условие $L_0/L \geq 1$. Этот критерий достигается за счёт либо улучшения качества алмаза и, соответственно, величины L_0 , либо уменьшения толщины кристалла L . Однако во втором варианте уменьшаются размеры детектора и его чувствительность.

В опытах [26] алмазные детекторы с металлическими электродами были успешно применены для регистрации света. Показано, что в УФ диапазоне спектра, когда длина волны излучения превышает ширину запрещённой зоны алмаза (~5.6 эВ), регистрируемые сигналы на 4–5 порядков выше, чем в видимом диапазоне, когда ионизация алмаза определялась поглощением света на дефектах и примесях. Таким образом, оказывается возможным создать так называемый «солнечно слепой» детектор.

Новые перспективы для развития алмазных детекторов открылись с применением лазерных методов обработки. Во-первых, было показано, что в результате лазерной графитизации тонкого поверхностного слоя алмаза можно создавать низкоомные и слабопоглощающие излучение контакты (как точечные, так и большой площади). При этом весь открытый для падающего интенсивного излучения сэндвич алмаз–графит состоит только из углерода и потому обладает повышенной радиационной стойкостью.

Другой перспективный подход базируется на так называемой 3D архитектуре детекторов. В его основе лежит лазерная технология создания регистрирующих электродов в объёме детектора. В этом случае при сохранении объёма и чувствительности алмазного кристалла можно значительно повысить эффективность сбора зарядов за счёт уменьшения расстояния между электродами 3D структуры внутри кристалла. Действительно, в настоящее время рекордные значения L_0 для моно- и поликристаллических алмазных пластин составляют 480 и 350 мкм соответственно, а толщина кристалла L обычно близка к

1 мм, т.е. $L \geq L_0$. В то же время в 3D детекторе за счёт близкого расположения электродов расстояние L между ними может составлять всего десятки микрон [27]. Так удаётся достичь условия $L_0 \geq L$ даже на кристаллах не слишком высокого качества, например на поликристаллических алмазных пластинах. Основной проблемой на пути создания такой электродной структуры является выбор таких параметров лазерного излучения, которые позволили бы получить графитизированный материал со структурой, обеспечивающей высокую электропроводность. При этом необходимо избежать формирования микротрещин в процессе трансформации углерода в алмазной матрице.

Работы по данному направлению проводятся с Первым Римским университетом (Италия), НИЯУ МИФИ и ТРИНИТИ.

Алмазные люминесцентные визуализаторы излучений. Перспективным направлением использования центров окраски (дефекты азот–вакансия (N–V) и кремний–вакансия (Si–V)) в алмазе являются визуализаторы пучков мощного синхротронного излучения. Интенсивная и стабильная фотолюминесценция наблюдается на длинах волн $\lambda = 575$ нм для нейтральных N–V-центров с электронным переходом без участия фонона, на $\lambda = 637$ нм для отрицательно заряженных N–V-центров, а также на $\lambda = 738$ нм для Si–V-центров. Наиболее привлекательной технологией создания таких центров окраски представляется соосаждение в процессе CVD-синтеза, например добавление N_2 или SiH_4 к традиционной газовой смеси CH_4-H_2 . Проведённые исследования показали, что концентрация Si–V-центров в монокристаллическом алмазе может достигать ~450 ppb [28], а максимальная концентрация азота в CVD-монокристаллах алмаза в режиме насыщения оценивается в ~10 ppm [29]. В последнем случае достижение таких высоких концентраций центров окраски обусловлено дополнительным облучением пучками частиц высокой энергии, обеспечивающих формирование достаточного количества вакансий.

Для заметного прогресса в создании алмазных сцинтилляторов требуется решение двух проблем. Во-первых, необходимо совершенствовать технологии, позволяющие получать высокие и воспроизводимые концентрации центров окраски в алмазе, что определяет чувствительность и разрешающую способность люминесцентных детекторов излучений. Во-вторых, с помощью разработанных методик, например лазерной абляции, необходимо изготовить ультратонкие и прочные алмазные мембраны или тонкие пленки. Это позволит, используя прозрачность алмаза в рентгеновском диапазоне в сочетании с рекордной теплопроводностью, создать уникальные проходные детекторы мощного синхротронного излучения.

Углеродные одиночные и матричные квантоворазмерные оптические источники света. В настоящее время изучаются два направления создания углеродных наноэмиттеров света. Во-первых, это получение источников одиночных фотонов в алмазе на основе центров азот–вакансия и кремний–вакансия. Матрицы и массивы таких эмиттеров имеют большое значение для квантовой метрологии и квантовой информатики. Важной проблемой здесь является разработка специальных технологий CVD-осаждения, которые позволили бы контролировать концентрацию и положение в поверхностном слое алмазной CVD-плёнки однофотонных центров, в том числе за счёт микро- и нанопрофилирования поверхности, например

создания одиночных эмиттеров на наностриях или в микрорезонаторах [30]. Это возможно за счёт как модификации CVD-технологии, так и её сочетания с обработкой поверхности нанозондами и лазерами. Ещё одним важным направлением здесь является адресное обращение к индивидуальным люминесцирующим центрам с помощью ближнепольной микроскопии. И, наконец, необходимо определить базовые параметры однофотонных алмазных эмиттеров – пороговые мощности оптической накачки, скорости испускания фотонов, времена жизни возбуждённых состояний и зависимость этих свойств от концентрации центров.

Вторым направлением является создание квантовых наноструктур (полоски и квантовые точки) на основе графена и матриц этих элементов. Наиболее предпочтительным представляется метод их формирования с помощью зондовой нанолитографии графеновых листов, перенесённых на подложки. Нам уже удалось создать графеновые полоски шириной 10 нм [31], комбинируя «мягкое» механическое воздействие иглой зонда с приложением между проводящим зондом и графеном электрических импульсов. Необходимо изучить люминесцентные характеристики таких нанобъектов и оценить перспективность их использования в качестве миниатюрных излучающих устройств. Ожидается также, что в матрицах таких элементов при уменьшении расстояния между ними до длины волны де-Бройля будут проявляться коллективные эффекты. Отметим ещё одну интересную возможность – матрица может состоять из нанозаполнителей различной размерности.

Алмазные лазеры. Одной из важных задач в технике лазеров является расширение спектрального диапазона, в котором можно получать интенсивное лазерное излучение. Например, подавляющее большинство импульсных твердотельных лазеров генерирует излучение в области $\lambda \approx 1$ мкм. В то же время во многих случаях требуется интенсивное излучение в спектральных диапазонах 550–700 нм и 1.2–1.5 мкм. Особый интерес представляет возможность перестройки длины волны излучения. Перспективным путем решения этой проблемы многие исследователи полагают переход к алмазным лазерам на вынужденном комбинационном рассеянии света – так называемым ВКР-лазерам (рамановские лазеры). Схема ВКР-лазера достаточно проста. Импульсный лазер с $\lambda \sim 1$ мкм (источник накачки) облучает алмазный кристалл, в котором излучение накачки взаимодействует с колебаниями решетки кристалла. При достаточно высокой интенсивности «включается» нелинейный механизм ВКР, и значительная доля лазерной энергии (до единиц и даже десятков процентов) может перекачиваться в излучение с меньшими (антистоксовы компоненты) и большими (стоксовы компоненты) длинами волн, а модуль сдвига частоты излучения кратен 1332 см⁻¹. Преимущество алмаза по сравнению с другими известными материалами заключается в наибольшем сдвиге частоты, высокой эффективности преобразования (коэффициент усиления 15 см⁻¹/ГВт) и большой теплопроводности. В одной из наших последних совместных работ с Институтом кристаллографии РАН [32] по алмазному ВКР-лазеру при накачке пикосекундными лазерными импульсами ($\lambda = 1.06$ мкм) с интенсивностью $I = 2.8$ ГВт/см² монокристалла с размерами $3.8 \times 2 \times 0.62$ мм было получено шесть антистоксовых линий (диапазон $\Delta\lambda = 0.57$ – 0.93 мкм) и три стоксовы линии ($\Delta\lambda = 1.24$ – 1.49 мкм). Отметим, что повышение эффек-

тивности ВКР-преобразования требует увеличения интенсивности лазерных импульсов. Кроме того, для увеличения энергии ВКР-импульсов при сохранении лучевой стойкости кристалла необходимо увеличивать размеры монокристалла и соответственно длину, на которой происходит ВКР. Отметим, что основным механизмом деградации и разрушения алмазных ВКР-кристаллов являются их ионизация и фотоокисление на воздухе (режим наноблажи), стимулированные интенсивным излучением.

Углеродные элементы нелинейной оптики. Одной из актуальных проблем лазерной техники является генерация ультракоротких лазерных импульсов, что требует введения в резонатор элементов с нелинейным поглощением света и быстрым переключением. Вскоре после обнаружения одностенных углеродных нанотрубок было показано, что выделение трубок из пучков и селекция по диаметру позволяют на оптических полупроводниковых переходах этих одномерных объектов получить эффект «просветления» для интенсивного излучения и сверхмалые времена релаксации электронных возбуждений. Обычно диаметр нанотрубок составляет ~ 1 нм, что даёт возможность наблюдать эффект нелинейного поглощения для лазеров ИК диапазона (длина волны излучения $\lambda = 1$ – 2 мкм). Соответственно ультракороткие импульсы субпикосекундной длительности в этом спектральном диапазоне были получены для целого ряда твердотельных и волоконных лазеров [33, 34].

Существуют два подхода к созданию насыщающихся поглотителей на основе нанотрубок. Первый – это пиролизный синтез нанотрубок на оптических подложках. Его серьезным недостатком является низкая лучевая стойкость элементов, поскольку синтез нанотрубок инициируется металлическими наночастицами – катализаторами. После образования нанотрубок часть этих частиц остаётся на поверхности подложки. Они значительно лучше поглощают излучение, испаряются и приводят к разрушению рабочего поверхностного слоя нелинейного элемента. Кроме того, в данном случае трудно получать нанотрубки одного диаметра и хиральности. Другой подход, применяемый в наших работах, заключается в следующем. Вначале в реакторе синтезируются углеродные наноструктуры, значительную часть которых составляют одностенные нанотрубки. После нескольких стадий очистки и селекции получают суспензии одиночных полупроводниковых нанотрубок заданной геометрии. Далее имеются две возможности: наполнить оптическую кювету данной суспензией и поместить в резонатор лазера или ввести нанотрубки в полимерную матрицу, из которой можно сделать тонкоплёночные покрытия или мембраны. При этом обеспечивается высокая лучевая стойкость элементов и возможность их введения в мощные лазерные системы, например в волоконные лазеры со средней мощностью 1–10 Вт и более.

Около 10 лет назад появился ещё один оптический углеродный наноматериал – графен. Для фотоники графен открывает новые уникальные возможности создания сверхбыстрых нелинейно-оптических элементов для практически неограниченного спектрального диапазона (от ближнего ИК до терагерцевой области спектра). Дело в том, что вследствие линейной дисперсии энергии электронов в зависимости от волнового вектора графен может использоваться на любой длине волны, тогда как нанотрубки эффективны при возбуждении светом с длинами волн, совпадающими с максимумами их оптического

поглощения. Освоение новых спектральных диапазонов для лазеров с синхронизацией мод с помощью графена уже началось. Так, в [35] были зарегистрированы и измерены насыщающиеся оптические потери на длине волны 10.6 мкм, характерной для широко применяющихся в различных технологиях CO₂-лазеров.

4. Заключение

Интерес к углеродной фотонике в последние годы стремительно растёт. Это касается как фундаментальных исследований, так и различных практических приложений. Соответственно, появляется всё больше публикаций по данной тематике. Поэтому представляется целесообразным дополнить приведённый в статье список литературы рядом обзоров и книг, которые позволят читателю более полно сориентироваться в тенденциях развития и в уже полученных в различных научных центрах результатах по углеродной фотонике.

Прежде всего, хотелось бы указать на недавно опубликованную коллективную монографию «Optical Engineering of Diamond» [36]. В этой книге рассмотрены многие вопросы, перекликающиеся с содержанием статьи и дополняющие её, например алмазные оптические волноводы, полости и другие микроструктуры. Кроме того, из [36] можно получить некоторое представление о ещё одном важном новом углеродном материале – наноалмазах как оптических биомаркерах. Полезные данные о природе и характеристиках оптических центров в алмазе можно почерпнуть в обзоре [37]. В работах [38, 39] обсуждаются перспективы использования алмазных детекторов для регистрации жёстких излучений и частиц высоких энергий. И, наконец, в обзорах [40, 41] читатель найдёт полезную информацию об оптических свойствах и применении в оптике лазеров одностенных углеродных нанотрубок и графена.

Автор благодарен большому коллективу сотрудников ЦЕНИ ИОФ РАН (И.И.Власову, В.В.Кононенко, Т.В.Кононенко, Е.Д.Образцовой, С.М.Пименову, В.Г.Ральченко, В.Д.Фролову и другим), а также научным партнёрам из целого ряда российских и зарубежных организаций, внёсших вклад в постановку и выполнение исследований по направлению «Углеродная фотоника». Работа поддерживается Российским научным фондом, проект № 14-22-00243.

1. *Природные алмазы России*. Под ред. В.Б.Кваскова. (М.: Полярон, 1997, с. 304).
2. Apollonov V.V. *High Power Optics*. Springer Series in Optical Sciences (Switzerland: Springer, 2015, Vol. 192).
3. Sussmann R.S. (Ed.). *Radiation Sensors. CVD-Diamond for Electronic Devices and Sensors* (Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2009, pp. 185–276).
4. Balmer R.S., Brandon J.R., Clewes S.L., et al. *J. Phys.: Cond. Matter.*, **21** (36), 364221 (2009).
5. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (Eds). *Carbon Nanotubes – Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Topics Appl. Phys. (Berlin, Heidelberg: Springer, 2001, Vol. 80).
6. Cooper D.R., D'Anjou B., et al. *ISRN Condensed Matter Phys*. Article ID 501686 (2012); doi:10.5402/2012/501686
7. Конов В.И., Ральченко В.Г., Сергейчев К.Ф. и др. Патент РФ №2299929 от 27.05.2007. Приоритет от 11.08.2005.
8. Большаков А.П., Ральченко В.Г., Польский А.В. и др. *Российский химический журнал*, **56** (1-2), 70 (2012).
9. Инюшкин А.В., Талденков А.Н., Ральченко В.Г., Конов В.И., Хомич А.В., Хмельницкий Р.А. *ЖЭТФ*, **134** (3), 544 (2008).
10. Инюшкин А.В., Ральченко В.Г., Талденков А.Н. и др. *Кр. сообщ. физ., ФИАН*, №11, 36 (2007).
11. Konov Vitaly.I. *Laser & Photon. Rev.*, **6** (6), 739; doi:10.1002/lpor.201100030. Nov. (2012).
12. Obraztsova E.D., Bonard J.-M., Kuznetsov V.L., et al. *Nanostruc. Mater.*, **12**, 567 (1999).
13. Chernov A.I., Obraztsova E.D. *Phys. Status Solidi B*, **246** (11-12), 2477 (2009).
14. Arutyunyan N.R., Komlenok M.S., Kononenko V.V., et al. *Laser Phys.*, **25**, 015902 (2015).
15. Chernov A.I., Fedotov P.V., Talyzin A.V., et al. *ACS Nano*, **7**, 6346 (2013).
16. Роголин В.Е., Ашкинази Е.Е., Попович А.Ф. и др. *Материалы электронной техники*, **3**, 41 (2011).
17. Гарин Б.М., Копнин А.Н., Паршин В.В. и др. *Письма в ЖТФ*, **25** (7-8), 85 (1999).
18. Кононенко В.В., Конов В.И., Пименов С.М. и др. *Квантовая электроника*, **26** (1), 9 (1979).
19. Kononenko V.V., Konov V.I., Pimenov S.M., Prokhorov A.M., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4426**, 128 (2002).
20. Ralchenko V., Vlasov I., Frolov V., Sovyk D., Karabutov A., Gogolinsky K., Yunkin V., in *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings* (Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2004, pp. 209–220).
21. Zakhidov A.A., Baughman R.H., Iqbal Z., et al. *Science*, **282**, 897 (1998).
22. Совык Д.Н., Ральченко В.Г. и др. *ФТТ*, **55** (5), 1035 (2013).
23. Kononenko T.V., Kononenko V.V., Konov V.I., Pimenov S.M., et al. *Appl. Phys. A*, **68** (1), 99 (1999).
24. Kononenko T.V., Dyachenko P.N., Konov V.I. *Opt. Lett.*, **39**, 6962 (2014).
25. Pimenov S.M., Shafeev G.A., Konov V.I., Loubnin E.N. *Diamond Rel. Mater.*, **5**, 1042 (1996).
26. Ральченко В.Г., Савельев А.В., Конов В.И. и др. *Квантовая электроника*, **36** (6), 487 (2006).
27. Kononenko T., Ralchenko V., Bolshakov A., Konov V., Allegrini P., Pacilli M., Conte G., Spiriti E. *Appl. Phys. A*, **114**, 297 (2014).
28. Bolshakov Andrey, Ralchenko Victor, Sedov Vadim, et al. *Phys. Status Solidi A*; doi: 10.1002/pssa.201532174 (2015).
29. Хомич А.А., Кудрявцев О.С., Большаков А.П., Хомич А.В. и др. *ЖПС*, **82** (2), 248 (2015).
30. Sovyk D., Ralchenko V., Komlenok M., Khomich A.A., et al. *Appl. Phys. A*, **118**, 17 (2015).
31. Конов В.И., Фролов В.Д., Заведеев Е.В. и др. *Кр. сообщ. физ., ФИАН*, №12, 11 (2012).
32. Lux O., Ralchenko V.G., Bolshakov A.P., Konov V.I., et al. *Laser Phys. Lett.*, **11**, 086101 (2014).
33. Ильичёв Н.Н., Образцова Е.Д., Пашинин П.П., Конов В.И., Гарнов С.В. *Квантовая электроника*, **34**, 785 (2004).
34. Solodyankin Max A., Obraztsova Elena D., Lobach Anatoly S., et al. *Opt. Lett.*, **33**, 1336 (2008).
35. Сороченко В.Р., Образцова Е.Д., Русаков П.С., Рыбин М.Г. *Квантовая электроника*, **42** (10), 907 (2012).
36. Mildren Richard P., Rabeau James R. (Eds). *Optical Engineering of Diamond* (Wiley-VCH, 2013, pp. 1–520).
37. Pezzagna S., Rogalla D., Wildanger D., Meijer J., Zaitsev A. *New J. Phys.*, **13**, 035024 (2013).
38. Sussmann R.S. (Ed.). *CVD-Diamond for Electronic Devices and Sensors* (Wiley-VCH, 2009, pp. 85–276).
39. Berdermann E., Pomorski M., de Boer W., Ciobanu M., Dunst S., Grah C., Kis M., Koenig W., Lange W., Lohmann W., Lovrincic R., Moritz P., Morse J., Mueller S., Pucci A., Schreck M., Rahman S., Trager M. *Diamond Related Mater.*, **19**, 358 (2010).
40. Sun Z., Hasan T., Ferrari A.C. *Physica E*, **44**, 1082 (2012).
41. Martines A., Xu Bo, Yamashita S. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **20** (5); doi: 10.1109/JSTQE. 2014. 2310652 (2014).