

Оптические свойства лазерно-модифицированного алмаза: от видимого диапазона до микроволнового

М.С.Комленок, С.Г.Тиходеев, А.А.Хомич, С.П.Лебедев, Г.А.Командин, В.И.Конов

Измерены оптические свойства графитизированного слоя со статической проводимостью $305 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, создаваемого при облучении излучением эксимерного лазера (KrF , $\tau = 20 \text{ нс}$, $\lambda = 248 \text{ нм}$) поверхности поликристаллического алмаза, выращенного методом газозафазного осаждения. Исследования проведены в широком диапазоне длин волн: от дальней ИК области до видимой. Определенные в результате константы модели Друде являются базовыми параметрами для расчета электромагнитного отклика алмазных/графитовых фотонных элементов или метаматериалов, созданных методом прямой лазерной записи.

Ключевые слова: лазер, спектроскопия, оптические свойства, метаматериалы, алмаз, нанокристаллический графит.

1. Введение

Лазерная графитизация поверхности и объема алмаза является актуальной задачей и необходима при изготовлении новых элементов фотоники и электроники [1–4]. Интерес к этой задаче обусловлен в первую очередь сильно различающимися электрическими и оптическими свойствами алмаза и графитизированного материала [5–7], образовавшегося в результате локального лазерно-индуцированного фазового перехода [8,9]. Это делает возможным изготовление новых фотонных элементов методом прямой лазерной записи [10]. Например, данный метод может быть использован для создания трехмерных фотонных кристаллов [11,12] или планарных метаматериалов [13]. Для расчета оптических свойств изготовленных структур необходимо знать их геометрические характеристики и диэлектрические восприимчивости всех составляющих структуры материалов. Оптические свойства алмаза хорошо изучены в широком спектральном диапазоне [14]. В то же время электромагнитный отклик алмаза, графитизированного при лазерном облучении, неизвестен. В настоящей работе представлены экспериментальные спектры пропускания, а также расчетные спектры диэлектрического отклика поверхностного графитизированного слоя, полученные подгонкой расчет-

ных спектров к экспериментальным данным, в диапазоне от дальней ИК области до видимой.

2. Эксперимент

Подложкой служила полированная пластина поликристаллического алмаза, выращенного в плазменном СВЧ реакторе методом осаждения из газовой фазы, с толщиной $d = 580 \pm 2 \text{ мкм}$ и площадью 1 см^2 . Для графитизации поверхности алмаза использовался эксимерный KrF -лазер (Optosystems Ltd., CL 7100; $\lambda = 248 \text{ нм}$, $\tau = 20 \text{ нс}$, частота следования импульсов $f = 50 \text{ Гц}$) в проекционной схеме облучения, позволяющей получить пятно на поверхности, форма и размер которого определяются применяемой маской [15]. Для формирования равномерного графитизированного слоя на поверхности алмаза использовалось квадратное пятно со стороной 200 мкм . Образец закреплялся на трансляционном столике и передвигался с постоянной скоростью, обеспечивающей заданное число импульсов на точку – четыре. Спектры оптического пропускания измерялись в диапазоне частот $30 - 1000 \text{ см}^{-1}$: с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS113v в ИК диапазоне и спектрометра Specord M400 – в видимом диапазоне.

3. Результаты и их обсуждение

Область поверхности алмаза размером $4 \times 4 \text{ мм}$ была графитизирована излучением эксимерного лазера при плотности энергии 35 Дж/см^2 . Толщина сформированного графитизированного слоя варьировалась от 380 до 580 нм [16] в зависимости от ориентации алмазного кристаллита, на котором произошла графитизация. Наилучшее согласование результатов моделирования оптических свойств и экспериментальных спектров пропускания в диапазоне $30 - 40 \text{ см}^{-1}$ было получено для максимальной толщины – 580 нм [17]. Поэтому мы будем использовать это значение и для моделирования электромагнитного отклика во всем диапазоне частот – от 30 до 1000 см^{-1} .

Спектры пропускания алмазного образца с графитизированной поверхностью представлены на рис.1. На рис.1,а сравниваются спектры пропускания, измеренные

М.С.Комленок, 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: komlenok@nsc.gpi.ru

С.Г.Тиходеев. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы

А.А.Хомич. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН, Россия, Московская обл., 141190 Фрязино, пл. Акад. Введенского, 1
С.П.Лебедев, Г.А.Командин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 6 декабря 2018 г., после доработки – 15 февраля 2019 г.

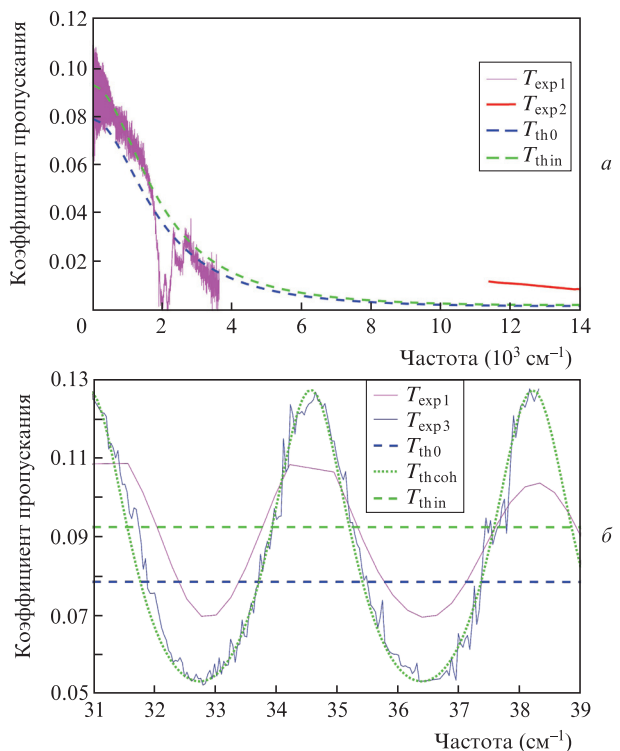


Рис.1. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (штриховые и пунктирные линии) спектры пропускания графитизированного слоя при $\epsilon_\infty = 1$ в широком диапазоне частот (а) и на низкочастотном крае (б). Зеленая пунктирная линия на рис.1,б соответствует полностью когерентным плоским волнам, зеленые штриховые линии получены при моделировании в пренебрежении эффектами интерференции, а синие штриховые – без учета многократных отражений в алмазной пластине. Цветные варианты рис.1–3 помещены на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

в широком диапазоне частот – от 20 до $1.4 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($\hbar\omega = 2.48 \text{ мэВ} - 1.74 \text{ эВ}$ или $\lambda = 500-0.7 \text{ мкм}$), с модельными спектрами (зеленая штриховая линия), рассчитанными описанным ниже методом. На рис.1,б показан диапазон низких частот 30–40 см^{-1} . Для этого диапазона точные калибровочные экспериментальные данные получены с помощью монохроматического спектрометра «Эпсилон» и генератора излучения на лампе обратной волны [18].

Для расчета оптических спектров пропускания алмазной пластины с равномерным графитизированным слоем на верхней поверхности при учете многократного отражения может быть использован любой матричный метод (см., напр., [19]). Необходимо отметить, что граница алмаза и графитизированного слоя может быть недостаточной резкой, с переходным слоем [20], а графитизированный в результате лазерного воздействия слой представляет собой смесь нанокристаллического графита и аморфного углерода [21, 22]. Однако наблюдаемые неоднородности имеют субмикронные размеры, и поэтому полный электромагнитный отклик среды допускает описание через эффективную диэлектрическую проницаемость, для которой корректно применять формулу Френеля для расчета отражения. Мы использовали оптическую матрицу рассеяния [23], сводящуюся в данном случае к простой (размером 2×2) матрице переноса.

При моделировании спектров пропускания толщины алмазной пластины и графитизированного слоя принимались равными 578 мкм и 580 нм соответственно. Наи-

лучшее значение диэлектрической проницаемости алмаза ϵ_d составило $5.6454 + 0.0001i$, что соответствует показателю преломления $n_d + i\kappa_d = 2.376 + 2 \times 10^{-5}i$. Дисперсия показателя преломления в рассматриваемом диапазоне незначительна – отклонение от приведенного значения не превышает 0.01 [24, 25], поэтому в дальнейших расчетах мы ее не учитывали. Небольшое затухание в алмазе ($\kappa_d = 2 \times 10^{-5}$) обеспечивает хорошее согласие расчетного спектра пропускания алмазной пластины (до графитизации) с экспериментальным в видимом диапазоне и согласуется с данными для поликристаллического алмаза [24]. В экспериментальном спектре в области $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается двухфоновное поглощение в алмазе [14], не учтенное при моделировании, чтобы не увеличивать число подгоночных параметров (это поглощение можно, в принципе, учесть добавлением соответствующего полюса Лоренца – Друде в выражение для ϵ_d).

Для расчета диэлектрической проницаемости графитизированного слоя во всем диапазоне частот применялась модель проводимости Друде:

$$\epsilon_g = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \tag{1}$$

с подгоняемыми величинами затухания γ и плазменной частоты ω_p и с константой ϵ_∞ , определяемой вкладом высокочастотных процессов. На рис.1 приведены расчетные спектры, для получения которых использовалось $\epsilon_\infty = 1$. Зеленая пунктирная линия на рис.1,б соответствует полностью когерентным плоским волнам (не показана на рис.1,а), а зеленая штриховая линия получена при моделировании в пренебрежении эффектами интерференции, т.е. в предположении, что длина когерентности световой волны меньше толщины алмазной пластины. Синие штриховые линии на рис.1 – расчет пропускания без учета многократных отражений в алмазной пластине. Наилучшее соответствие результатов расчета и эксперимента было достигнуто при величине затухания $2.5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ (что соответствует энергии 3.1 эВ или частоте соударений электронов в графитизированном слое $1.2 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$) и плазменной частоте $2.14 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($\hbar\omega_p = 2.65 \text{ эВ}$). Найденное значение частоты соударений превышает почти на два порядка величину $5 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ для высокоориентированного пиролитического графита [26], что может объясняться появлением значительного числа границ между нанокристаллитами графита, образованными в результате лазерного воздействия.

Сравнение экспериментального спектра пропускания, полученного на спектрометре «Эпсилон» в области низких частот, с расчетным спектром для полностью когерентных плоских волн показывает высокую степень их соответствия. Наблюдаемые при этом осцилляции возникают вследствие многократных отражений от границ плоскопараллельной прозрачной подложки алмаза. При измерении пропускания на фурье-спектрометре амплитуда осцилляций уменьшается, что связано, по-видимому, со снижением степени когерентности излучения.

На высокочастотном крае диапазона измерений, в области 1000–4000 см^{-1} , получено хорошее соответствие экспериментальных данных и результатов моделирования (рис.1,а), но возникает расхождение в области оптических частот: расчетное пропускание значительно меньше, чем в эксперименте. Однако если в формуле Друде использовать $\epsilon_\infty = 2$, а остальные параметры оставить неиз-

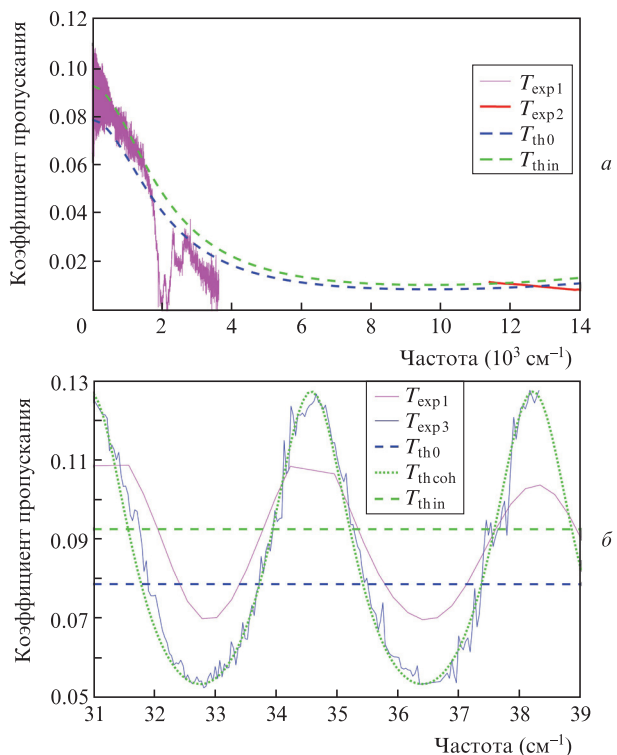


Рис.2. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (штриховые и пунктирные линии) спектры пропускания графитизированного слоя с $\epsilon_\infty = 2$ в широком диапазоне частот (а) и на низкочастотном крае (б). Зеленая пунктирная линия на рис.2,б соответствует полностью когерентным плоским волнам, зеленые штриховые линии получены при моделировании в пренебрежении эффектами интерференции, синие штриховые – без учета многократных отражений в алмазной пластине.

менными, то можно достичь лучшего количественного согласия расчетного пропускания с пропусканием в области оптических частот (рис.2,а). При этом в остальных диапазонах частот сохраняется хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных (см., напр., область низких частот на рис.2,б). Отличие фоновой диэлектрической проницаемости ϵ_∞ для графитизированного алмаза от единицы в формуле Друде можно объяснить присутствием переходного нарушенного слоя алмаза при лазерной графитизации поверхности, дающего вклад в эффективную высокочастотную поляризацию графитизированного материала. Согласно результатам работы [20] оптическое пропускание облученного лазерным излучением алмаза не восстанавливалось до исходного значения ($\sim 70\%$) в случае термического отжига (при температуре $T = 560^\circ\text{C}$ в течение 30 мин), при этом измерения методом спектроскопии комбинационного рассеяния не обнаруживали наличия графитизированного материала. Другим аргументом в пользу такой аппроксимации является недостаточно близкая к металлической проводимость образуемого слоя, что подтверждается близостью значений γ и ω_p . Поэтому использование в формуле Друде константы $\epsilon_\infty = 2$ можно считать оправданным.

Следует отметить, что во всем диапазоне анализируемых частот, представленных на рис.1 и 2, выполняется условие $\omega \ll \gamma$ (режим Хагена–Рубенса), и это позволяет пользоваться приближением $n_g \approx \kappa_g$, где $n_g + i\kappa_g \equiv \epsilon_g^{1/2}$ – показатель преломления графитизированного слоя. На рис.3 показаны результаты моделирования дисперсионных зависимостей n_g и κ_g , проведенного на основе ап-

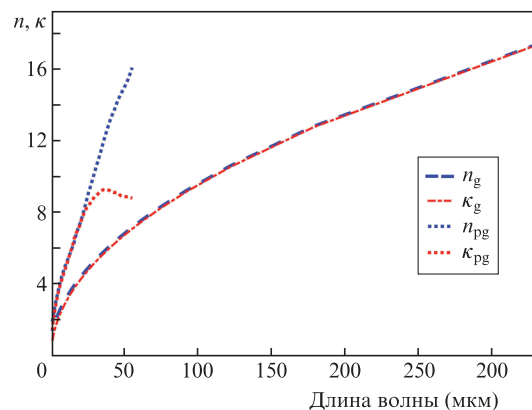


Рис.3. Дисперсионные зависимости действительной (n_g ; синяя штриховая линия) и мнимой (κ_g ; красная штрих-пунктирная линия) частей рассчитанного показателя преломления графитизированного слоя и данные для пиролитического графита (n_{pg} , κ_{pg} ; синие и красные пунктирные линии) из [27].

проксимации экспериментальных спектров пропускания, в сравнении с данными для пиролитического графита (n_{pg} и κ_{pg}), измеренными в работе [27]. Видно, что наши расчетные значения лежат ниже полученных ранее в [27], это объясняется, по-видимому, худшими металлическими свойствами (меньшей удельной проводимостью) графитизированного алмаза по сравнению с пиролитическим графитом.

4. Заключение

Спектры оптического пропускания исходной алмазной подложки и пластины с лазерно-модифицированным поверхностным слоем были измерены в диапазоне от дальней ИК области до видимой. Анализ оптических свойств графитизированного слоя с использованием модели проводимости Друде позволил разработать теоретическую модель, описывающую электромагнитный отклик полученных с помощью лазерного излучения поверхностных структур. На основе этой модели были рассчитаны оптические константы, позволяющие оптимизировать оптические свойства созданных структур в широком диапазоне частот.

Экспериментальная часть выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-32-60179 мол_а_дк. Моделирование спектров пропускания выполнено при поддержке гранта РНФ № 14-12-01372. Работа М.С.Комленка и В.И.Ковова была поддержана Программой повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

1. Konov V.I. *Laser Photonics Rev.*, **6** (6), 739 (2012).
2. Конов В.И. *Квантовая электроника*, **45** (11), 1043 (2015) [*Quantum Electron.*, **45** (11), 1043 (2015)].
3. Mildren R., Rabeau J. *Optical Engineering of Diamond* (Weinheim: John Wiley & Sons, 2013).
4. Riedrich-Möller J., Kipfstuhl L., Hepp C., Neu E., Pauly C., Mucklich F., Baur A., Wandt M., Wolff S., Fischer M., Gsell S., Schreck M., Becher C. *Nat. Nanotechnol.*, **7** (1), 69 (2012).
5. Lagomarsino S., Bellini M., Corsi C., Fanetti S., Gorelli F., Liontos I., Parrini G., Santoro M., Sciortino S. *Diamond Relat. Mater.*, **43**, 23 (2014).
6. Oh A., Caylar B., Pomorski M., Wengler T. *Diamond Relat. Mater.*, **38**, 9 (2013).
7. Комленок М.С., Дежкина М.А., Кононенко В.В., Хомич А.А., Попович А.Ф., Конов В.И. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 8, 47 (2017) [*Bull. Lebedev Phys. Inst.*, **44** (8), 246 (2017)].

8. Kononenko V.V., Gololobov V.M., Konov V.I. *Appl. Phys. A*, **122** (3), 1 (2016).
9. Кононенко Т.В., Заведеев Е.В. *Квантовая электроника*, **46** (3), 229 (2016) [*Quantum Electron.*, **46** (3), 229 (2016)].
10. Simmonds R.D., Salter P.S., Jesacher A., Booth M.J. *Opt. Express*, **19** (24), 24122 (2011).
11. Shimizu M., Shimotsuma Y., Sakakura M., Yuasa T., Homma H., Minowa Y., Tanaka K., Miura K., Hirao K. *Opt. Express*, **17** (1), 46 (2009).
12. Kononenko T.V., Dyachenko P.N., Konov V.I. *Opt. Lett.*, **39** (24), 6962 (2014).
13. Komlenok M.S., Lebedev S.P., Komandin G.A., Piqué A., Konov V.I. *Laser Phys. Lett.*, **15** (3), 036201 (2018).
14. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamond: a Data Handbook* (Berlin–Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2013).
15. Комленок М.С., Кононенко В.В., Гололобов В.М., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **46** (2), 125 (2016) [*Quantum Electron.*, **46** (2), 125 (2016)].
16. Komlenok M.S., Dezhkina M.A., Khomich A.A., Orekhov A.S., Ralchenko V.G., Tikhodeev S.G., Konov V.I. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1092** (1), 012061 (2018).
17. Komlenok M.S., Tikhodeev S.G., Weiss T., Lebedev S.P., Komandin G.A., Konov V.I. *Appl. Phys. Lett.*, **113** (4), 041101 (2018).
18. Kozlov G., Volkov A., in *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids* (Berlin–Heidelberg: Springer, 1998, pp 51–109).
19. Борн М., Вольф Е. *Основы оптики* (М.: Наука, 1973).
20. Pimenov S.M., Kononenko V.V., Ralchenko V.G., Konov V.I., Gloor S., Lüthy W., Weber H.P., Khomich A.V. *Appl. Phys. A*, **69** (1), 81 (1999).
21. Rehman Z.U., Janulewicz K.A. *Diamond Relat. Mater.*, **70**, 194 (2016).
22. Комленок М.С., Дежкина М.А., Заведеев Е.В., Хомич А.А., Орехов А.С., Конов В.И. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 12, 61 (2018) [*Bull. Lebedev Phys. Inst.*, **46** (1), 13 (2019)].
23. Tikhodeev S.G., Yablonskii A.L., Muljarov E.A., Gippius N.A., Ishihara T. *Phys. Rev. B*, **66**, 045102 (2002).
24. Dore P., Nucara A., Cannavò D., De Marzi G., Calvani P., Marcelli A., Sussmann R.S., Whitehead A.J., Dodge C.N., Krehan A.J., Peters H.J. *Appl. Opt.*, **37** (24), 5731 (1998).
25. Phillip H.R., Taft E.A. *Phys. Rev.*, **136** (5A), A1445 (1964).
26. Philipp H.R. *Phys. Rev. B*, **16** (6), 2896 (1977).
27. Querry M.R., in *Contractor Report* (Kansas City, Missouri University, 1985).