

ПОВЕРХНОСТНАЯ ГРАФИТИЗАЦИЯ ОБЛУЧЕННОГО БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА

А.А. Хомич¹⁾, В.В. Кононенко²⁾

¹⁾Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, antares-610@yandex.ru

²⁾Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия, vitali.kononenko@nsc.gpi.ru

В работе исследовано влияние предварительного радиационного повреждения алмаза на процессы лазерной графитизации под воздействием однократного мощного импульса фемтосекундного УФ лазерного излучения. Изучение структуры графитизированного слоя проводилось методом конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света на (111) грани природного алмаза, облученного быстрыми реакторными нейтронами. Спектры КР измерялись в режиме сканирования поперек областей графитизации, что позволило по поведению характерных полос в спектрах КР детально исследовать трансформацию структуры графитизированного слоя в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. Установлено, что облучение быстрыми нейтронами с флюенсом $2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ снижает порог графитизации (111) грани алмаза примерно в 4 раза по сравнению с необлученными кристаллами. В работе обсуждаются основные закономерности изменения структуры графитизированного излучением слоя в облученных нейтронами алмазах в зависимости от интенсивности лазерного излучения, в том числе в сопоставлении с измерениями на грани (111) в необлученном природном алмазе.

Ключевые слова: алмаз; облучение нейтронами; фемтосекундные лазерные импульсы; графитизация; комбинационное рассеяние света.

SURFACE GRAPHITIZATION OF NATURAL DIAMOND IRRADIATED BY FAST NEUTRONS

A.A. Khomich¹⁾, V.V. Kononenko²⁾

¹⁾Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,
1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Russia, antares-610@yandex.ru

²⁾Prokhorov Institute of General Physics RAS,
38 Vavilova Str., 117942 Moscow, Russia, vitali.kononenko@nsc.gpi.ru

The paper investigates the influence of preliminary radiation damage of diamond crystal on the processes of laser graphitization under the influence of a single powerful pulse of femtosecond UV laser radiation. The study of the structure of the graphitized layer was carried out by the Raman confocal spectroscopy on the (111) face of natural diamond irradiated with fast reactor neutrons. The Raman spectra were measured in the scanning mode across the areas of graphitization, which made it possible to study in detail the transformations of the structure of the graphitized layer in dependence of the laser radiation energy density. It was found that irradiation with fast neutrons with a fluence of $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ lowers the graphitization threshold of (111) diamond face by about an order of magnitude compared to unirradiated crystals. The main regularities of the graphitized layer structure changes in neutron-irradiated diamonds depending on the power density of laser radiation are discussed in comparison with measurements on the (111) face in unirradiated natural diamond.

Keywords: diamond; irradiation with neutrons; femtosecond laser pulses; graphitization; Raman scattering.

Введение

Рекордная твердость и химическая стойкость алмаза стимулируют развитие лазерно-индуцированных технологий обработки как поверхности, так и объема алмаза. Лазерная обработка - один из способов, позволяющих локально трансфор-

мировать алмаз в графит. Интенсивное лазерное излучение применяется для задач локальной модификации структуры и поверхностных свойств алмаза с целью создания новых полностью углеродных структур для фотоники и электроники. Традиционный метод лазерной обработки

алмаза основан на импульсном нагреве и испарении (абляции) поверхностного слоя образца, сопровождающимся трансформацией алмазной решетки в зоне облучения в углеродную фазу с преимущественной sp^2 -гибридизацией. Такая технология позволяет, например, изготавливать элементы алмазной дифракционной оптики, проводить поверхностную гравировку природных алмазов, генерировать приповерхностные азот-вакансионные центры для задач квантовой оптики, а также формировать объемные электроды в алмазных детекторах ионизирующих излучений [1-3].

Цель работы - исследовать процессы поверхностной графитизации облученного быстрыми реакторными нейтронами природного алмаза под воздействием интенсивного фемтосекундного УФ лазерного излучения. При этом, в отличие от термического нагрева в воздухе, на поверхности алмаза остается, не успев окислиться, тонкий графитоподобный слой, что меняет не только оптические и электрические, но и химические свойства поверхности, делая возможной, например, ее металлизацию. Преимуществом использования сверхкоротких импульсов является высокая локальность воздействия с минимальным расширением зоны графитизации вследствие диффузии тепла.

Материалы и методы исследования

Кристалл природного алмаза размером $\sim 3 \times 2.5 \times 0.5$ мм был облучен быстрыми нейтронами (флюенс $2.5 \cdot 10^{20}$ см⁻²) в ядерном реакторе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». В одноимпульсном режиме на (111) грани алмаза Ti:Al₂O₃ лазером (Spectra Physics, длительность импульса 100 фс, длина волны 266 нм) было сформировано несколько серий пятен с разной плотностью энергии в центре пятна от 1 до 20 Дж/см². В статье анализируются пятна с фокусировкой на поверхность образца (центральный столбец с отметкой «0») (рис. 1а). Выбор ориентации алмаза опре-

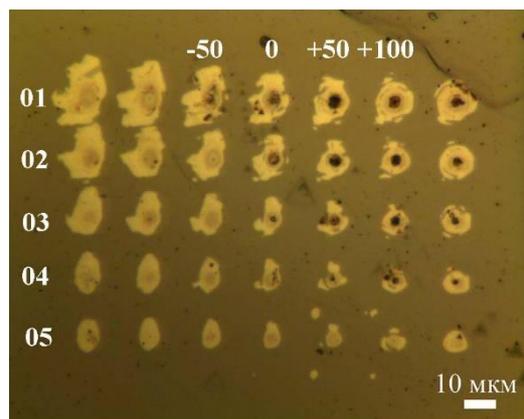
делялся нашими предыдущими исследованиями процессов графитизации монокристаллического алмаза при облучении его грани (111) фемтосекундным УФ лазерным излучением [4], в которой было продемонстрировано, что при облучении алмазной грани (111) могут быть реализованы режимы одноимпульсного воздействия, при которых наблюдается резкое улучшение кристаллического совершенства графитизированного слоя, приближающегося по своей структуре к высокоупорядоченному графиту за счёт того, что наиболее энергетически выгодный механизм графитизации алмаза - преобразование трех алмазных плоскостей {111} в две графитовые базальные плоскости.

Для идентификации углеродных фаз, формирующихся на поверхности алмаза при умеренном и высоком уровне лазерного повреждения, применялась конфокальная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Измерения спектров КР выполнялись на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR с возбуждением на 473 нм. Сканирование спектров КР проводилось с шагом 1.0 мкм при помощи моторизованного столика.

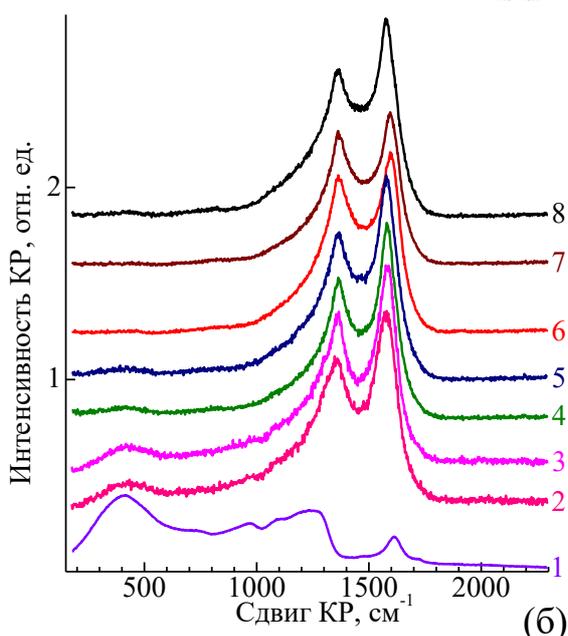
Результаты и их обсуждение

На рис. 1б представлены спектры КР, измеренные до облучения УФ-лазером (1) и в центре областей лазерной графитизации (2-8). При высоких уровнях радиационного повреждения происходит частичная или полная аморфизация алмаза, поэтому в их спектрах КР может отсутствовать алмазный пик на 1332 см⁻¹, а форма спектра определяется эффектом конфинмента фононов с интенсивным бозонным пиком вблизи 400 см⁻¹ [5] (рис. 1б). Бозонный пик хорошо заметен и в спектрах КР, измеренных в областях образца с толщиной графитизированного слоя до 200 нм, что позволяло определять его толщину по методике, изложенной в [6].

Порог графитизации облученного нейтронами алмаза составил 0.4 Дж/см², что почти на порядок ниже, чем у грани



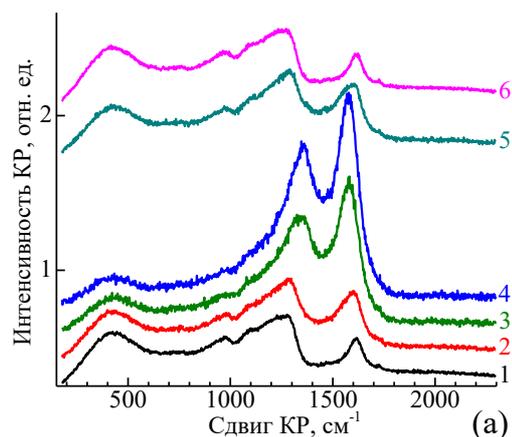
(a)



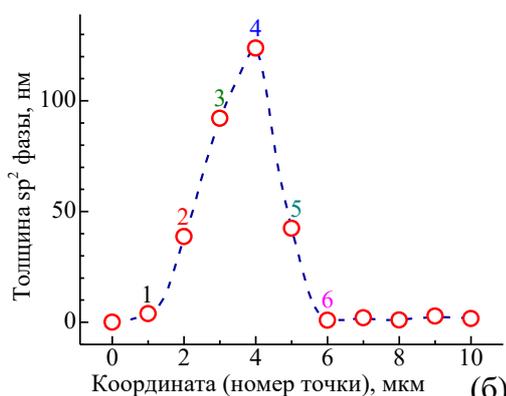
(б)

Рис. 1. (а) Изображение исследованной области облучённого нейтронами природного алмаза в оптический микроскоп с увеличением $\times 50$. Цифрами -50, 0, +50 и +100, отнесенных к различным столбцам, указана точка фокусировки лазера над поверхностью алмаза при его обработке (в микрометрах). (б) Спектры КР образца в неповреждённой лазером области (1) и в центре структур, сформированных лазерными импульсами с энергией: (2) – 5.9; (3) - 2.6; (4) - 1.15; (5) - 0.60; (6) - 0.35; (7) - 0.20 и (8) - 0.12 мкДж. Для наглядности спектры смещены по вертикали

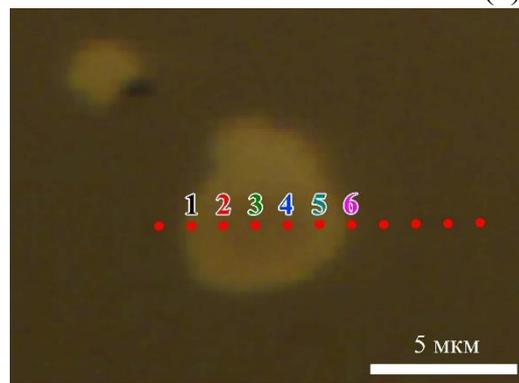
Fig. 1. (a) Optical image of the surface of neutron irradiated natural diamond with $\times 50$ magnification. The numbers -50, 0, +50 and +100, assigned to different columns, indicate the focusing point of the laser above the surface of the diamond during its processing (in micrometers). (b) Raman spectra at the non-damaged area (1) and in the center of structures formed by laser pulses with energies: (2) - 5.9; (3) - 2.6; (4) - 1.15; (5) - 0.60; (6) - 0.35; (7) - 0.20 и (8) - 0.12 μJ . For clarity, the spectra are vertically shifted relative to each other



(a)



(б)



(в)

Рис. 2. (а) Спектры КР облученного быстрыми нейтронами природного алмаза – пятно 20(0) - (0.12 мкДж) в точках 1-6 (в). Плотность мощности лазерного излучения в точке 1 составляла 0.25 Дж/см², 2 – 0.45 Дж/см², 3 – 0.75 Дж/см², 4 – 0.9 Дж/см², 5 – 0.5 Дж/см² и 6 – 0.25 Дж/см². (б) Толщины sp²-графитизированного слоя в области точек измерения спектров (в), рассчитанная по спектрам КР (а)

Fig. 2. (a) Raman spectra of natural diamond irradiated with fast neutrons - spot 20(0) - (0.12 μJ) at points 1-6 (c). The power density of laser radiation at point 1 was – 0.25 J/cm^2 , 2 – 0.45 J/cm^2 , 3 – 0.75 J/cm^2 , 4 – 0.9 J/cm^2 , 5 – 0.5 J/cm^2 and 6 – 0.25 J/cm^2 . (b) Thickness of the sp²-graphitized layer in the region of the spectral measurement points (c) are calculated from the Raman spectra (a)

(111) исходно неповрежденного алмаза [4]. Структура графитизированного слоя при низких и максимально высоких энергиях лазерного импульса (спектры 2 и 8 на рис. 1б) различались незначительно и представляли собой нанокристаллический графит, о чем свидетельствуют как положения, так и ширины на полувысоте (FWHM) D- и G-полос в спектрах КР. Толщина графитизированного слоя возрастала от единиц до сотен нм с увеличением энергии УФ лазерного импульса.

Более информативными оказались результаты сканирования спектров КР вдоль поверхности пятна (рис. 2), поскольку они позволяют проследить трансформацию спектров КР в диапазоне от максимальной плотности энергии лазерного пучка до нуля. Расчет плотности энергии в точке измерения спектров КР выполнен исходя из гауссового профиля интенсивности излучения с радиусом 2 мкм по уровню $1/e$. Аппроксимация спектров КР двумя лоренцевыми контурами обеспечивала хорошее соответствие во всем диапазоне плотностей мощности лазерного излучения. С повышением энергии лазерного импульса толщина графитизированного слоя возрастает, максимумы D- и G-полос в спектрах КР смещаются к более высоким частотам (рис. 3а), их ширины на полувысоте вначале уменьшаются с 250 и 120 см^{-1} до 150 и 80 см^{-1} , а при плотностях мощности выше 2 Дж/см^2 возрастают до 230 и 100 см^{-1} , соответственно (рис. 3б). Аналогичный характер имеет и зависимость соотношения амплитуд D- и G-полос (рис. 3в).

В целом поведение спектров КР облученного быстрыми нейтронами алмаза под воздействием однократного фемтосекундного импульса лазерного излучения подобно поведению пленок аморфного углерода [7] в таких же условиях. Это хорошо согласуется с нанометровыми величинами длины свободного пробега фононов в облученных быстрыми нейтронами алмазах, что проявляется как в их спек-

трах КР [5], так и в предельно низких величинах теплопроводности [8].

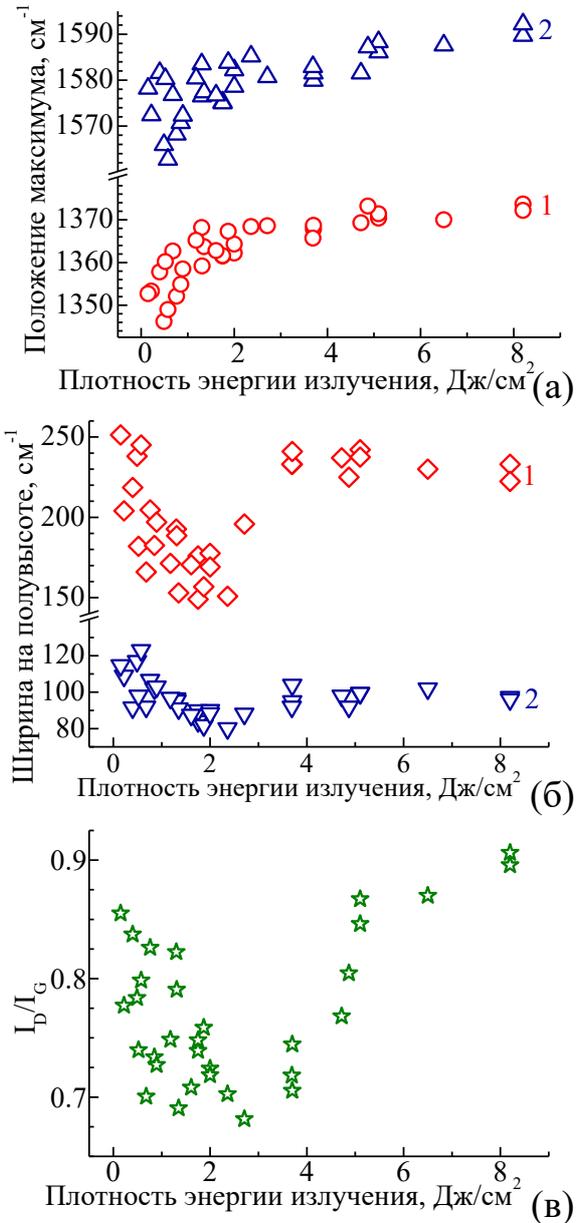


Рис. 3. Положение максимумов (а), ширин на полувысоте (б) и соотношение интенсивностей (в) полос D- (1) и G- (2) в спектрах КР облученного быстрыми нейтронами природного алмаза (измерения с шагом 1 мкм поперек графитизированных пятен) в зависимости от плотности энергии излучения в точке измерений

Fig. 3. Position of maxima (a), full widths at half maximum (б) and ratio of intensities (в) of D- (1) and G- (2) bands in the Raman spectra of natural diamond irradiated with fast neutrons (measurements with a step of 1 μm along graphitized spots) depending on the power density of the femtosecond laser pulse in the area of the spectral measurement points

Различия в структуре графитизированного слоя в облученном и неповрежденном [4] алмазе наблюдаются во всем диапазоне плотностей энергии (рис.4), но наиболее заметно выражены при малых плотностях, то есть в том диапазоне, где в необлученном алмазе формируются слои высокосовершенного графита [4], тогда как при высоких энергиях лазерного импульса у облученных нейтронами алмазов размер графитовых кластеров больше.

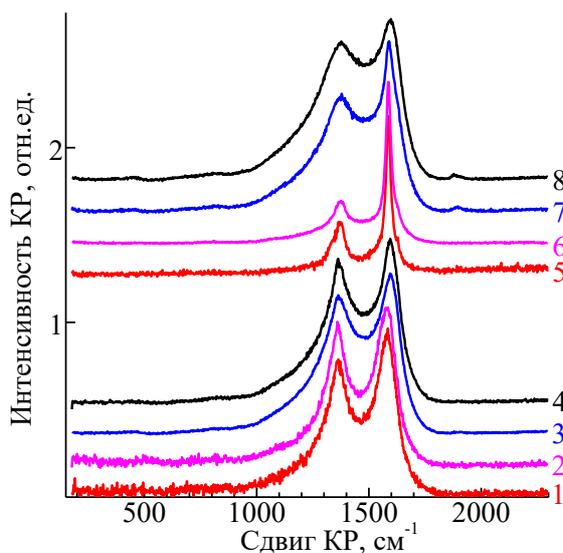


Рис. 4. Спектры КР облученного (1-4) и необлученного (5-8) нейтронами природных алмазов после воздействия на их (111) грань однократного фемтосекундного импульса лазерного излучения с плотностью энергии излучения 2.25 мкДж/см² (спектры 1 и 5), 4.5 мкДж/см² (спектры 2 и 6), 8.0 мкДж/см² (спектры 3 и 7) и 20 мкДж/см² (спектры 4 и 8), соответственно

Fig. 4. Raman spectra of natural diamonds irradiated (1-4) and non-irradiated (5-8) with neutrons after exposure of their (111) face to a single femtosecond laser pulse with a power density of laser radiation of 2.25 μJ/cm² (spectra 1 and 5), 4.5 μJ/cm² (spectra 2 and 6), 8.0 μJ/cm² (spectra 3 and 7), and 20 μJ/cm² (spectra 4 and 8), respectively.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 20-72-00122.

Библиографические ссылки/ References

1. Kumar S., Shane M., Eaton S.M., Bollani M., Sotillo B., Chiappini A., et al. *Sci. Rep.* 2018; 8: 14021.
2. Kononenko V.V., Vlasov I.I., Gololobov V.M., Kononenko T.V., Semenov T.A., Khomich A.A., et al. *Appl. Phys. Lett.* 2017; 111(8): 081101.
3. Bharadwaj V., Jedrkiewicz O., Hadden J.P., Sotillo B., Vezquez M.R., Dentella P., et al. *J. Phys. Photonics* 2019; 1(2): 022001.
4. Kononenko V.V., Khomich A.A., Khomich A.V., Khmel'nitskii R.A., Gololobov V.M., Komlenok M.S. et al. Highly oriented graphite produced by femtosecond laser on diamond. *Appl. Phys. Lett.* 2019; 114(25): 251903.
5. Khomich A.A., Khmel'nitsky R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy. *Nanomaterials* 2019; 10(6): 1166(17 pp.)
6. Komlenok M.S., Dezhkina M.A., Khomich A.A., Orekhov A.S., Konov V.I. Measuring the local thickness of laser-induced graphitized layer on diamond surface by Raman spectroscopy. *Phys. Stat. Sol. B* 2019; 256(9): 1800686.
7. Arutyunyan N.R., Komlenok M.S., Zavedeev E.V., Pimenov S.M. Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon Films Modified by Single-Pulse Irradiation of Nanosecond and Femtosecond Lasers. *Phys. Status Solidi B* 2017; 255(1): 1700225.
8. Khomich A.V., Khmel'nitskii R.A., Hu X.J., Khomich A.A., Popovich A.F., Vlasov I.I. et al. Radiation damage effects on optical, electrical, and thermo-physical properties of CVD diamond films. *J. Appl. Spectr.* 2013; 80(5): 707-714.