Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 1, с. 24 – 29 © 2025 г. 10 января

Нелинейно-оптические свойства халькогенидного стекла Ge_7Sb_{93} как легкоплавкой иммерсионной среды для фемтосекундной лазерной маркировки алмазов в ближнем ИК-диапазоне

П. П. Пахольчук[+1)], *Н. А. Смирнов*[+], *Н. И. Буслеев*[+], *Д. А. Помазкин*[+], *В. Г. Винс*[+], *С. И. Кудряшов*[+], *В. С. Ширяев*[*]

[+]*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 199991 Москва, Россия*

[*]*Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых РАН, 603951 Н. Новгород, Россия*

Поступила в редакцию 14 ноября 2024 г.
После переработки 14 ноября 2024 г.
Принята к публикации 20 ноября 2024 г.

Исследована возможность фемтосекундной лазерной структурной микромодификации (микромаркировки) алмаза через слой твердотельной иммерсионной среды из халькогенидного стекла Ge_7Sb_{93} на длине волны 1.55 мкм. Измерен коэффициент двухфотонного поглощения Ge_7Sb_{93}, который составил $\beta_2 = 0.09 \pm 0.01$ см/ГВт, допускающий распространение интенсивного фемтосекундного лазерного излучения в этом спектральном диапазоне через реалистично тонкие ($<$ 0.1–1 мм) слои иммерсии. Несмотря на нелинейное поглощение и оптическое повреждение в объеме иммерсионной среды, в тестовых режимах записи в объеме алмаза наблюдались фотолюминесцентные микрометки, более однородные при меньшей экспозиции и энергии импульсов.

DOI: 10.31857/S0370274X25010042, EDN: WTGTZC

1. Природные алмазы обладают многими выдающимися физико-химическими свойствами [1], а также чрезвычайно ценятся в ювелирной промышленности. Важной задачей является выявление внутренней структуры алмаза для обнаружения различных дефектов и включений. Это необходимо для разметки алмаза на будущие бриллианты. Однако неправильная неравномерная форма природных алмазов приводит к трудности ввода ИК [2] или видимого [3] излучения внутрь алмаза и визуализации его объема. Кроме того, существует проблема ввода излучения лазерных импульсов в объем неограненных алмазов и бриллиантов сложной формы, используется для их неинвазивной маркировки [4]. Для решения данных проблем может использоваться иммерсионная среда с показателем преломления практически равным показателю преломления исследуемого образца [5]. В связи с высоким преломлением алмаза ($n = 2.386$ для длины волны 1.5 мкм [1]) сложно найти подходящую иммерсионную жидкость. Поэтому, часто в качестве иммерсионного материала применяются твердые среды с высоким показателем преломления [6].

Ранее был продемонстрирован метод использования в качестве твердотельной иммерсионной среды ZnS и ZnSe путем высокотемпературной пластической деформации [7, 8]. Он позволил проводить визуализацию внутренней структуры алмаза в видимой области спектра, а также была показана возможность записи и считывания фотолюминесцентных меток в объеме алмаза. Однако процесс запечатывания алмаза в иммерсионную среду данным способом требует нагрева до высоких температур порядка 700 °C и продувки защитным инертным газом для предотвращения пирогидролиза. Альтернативой является использование в качестве твердотельной иммерсионной среды халькогенидных стекол. За счет относительно низкой (~ 500 K) температуры размягчения таких материалов упрощается технология запечатывания алмаза внутрь халькогенидной иммерсионной среды. Однако, такие материалы, как правило, непрозрачны в видимой области спектра, хотя являются прозрачными в ближнем и среднем ИК диапазоне. В работах [9, 10] было показано использование иммерсии из халькогенидных стекол для диагностики внутренних дефектов алмазов. Недостатком используемых в данных работах составов стекол является наличие ядовитых As и Br, требующих повышенной осторожности при работе с ними. Твердотельная иммерсия из халькогенидного стекла также использовалась для прецизионных измерений ИК спектров поглощения природных неограненных алмазов [2]. Однако фемтосекундная лазерная струк-

[1)]e-mail: p.paholchuk@lebedev.ru

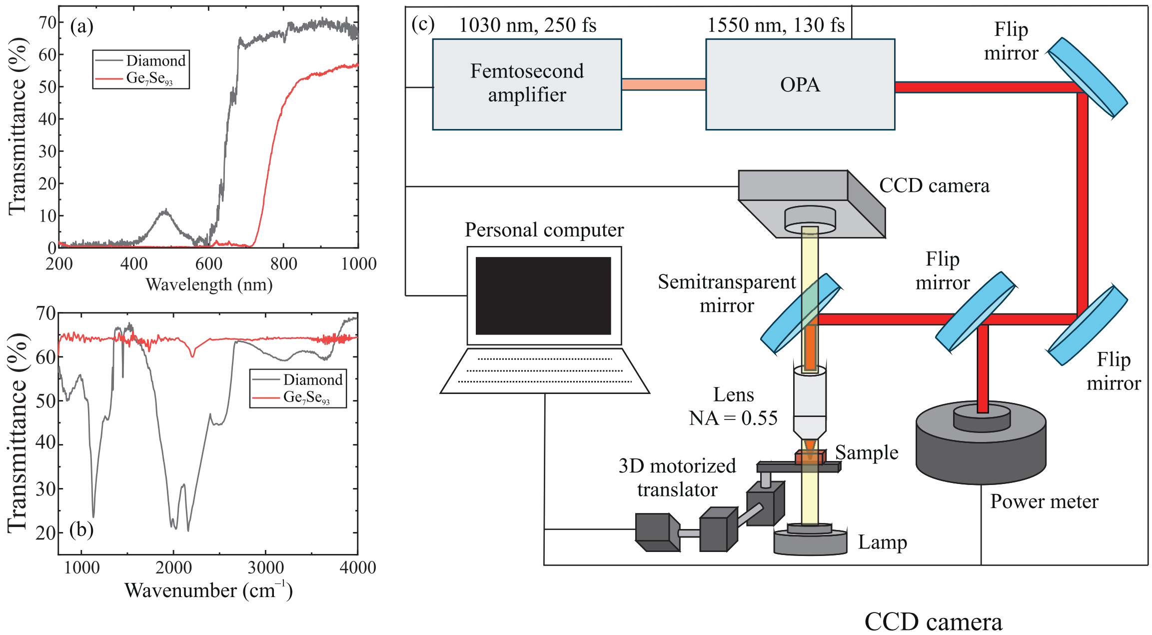

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Спектры пропускания в видимой области алмаза и Ge_7Se_{93}. (b) – Спектры поглощения в ИК области алмаза и Ge_7Se_{93}. (c) – Экспериментальная схема записи для микромодификации алмаза через слой иммерсионной среды

турная микромодификация примесных центров, используемая для микромаркировки драгоценных камней, до сих пор не была продемонстрирована для алмаза, помещенного в иммерсионную среду из халькогенидного стекла.

Данная работа направлена на исследование возможности фемтосекундной лазерной структурной микромодификации алмаза через слой иммерсии из халькогенидного стекла. В качестве материала иммерсии мы использовали стекло состава Ge_7Se_{93}. Оно имеет показатель преломления, близкий к алмазу, обладает хорошим пропусканием в ближнем и среднем ИК диапазоне, а также не содержит ядовитого As. Проведена характеризация данного стекла, включая нелинейные свойства. Показана возможность оптической визуализации и ИК-картирования через иммерсию из Ge_7Se_{93}. Была получена матрица люминесцирующих микрометок в объеме алмаза, записанная через слой иммерсии фемтосекундными лазерными импульсами.

2. В данной работе в качестве образца для записи люминесцирующих микрометок использовался красный синтетический алмаз, полученный методом HPHT (синтез при высоком давлении и высокой температуре) и подвергнутый облучению электронным пучком (3 МэВ, 5×10^{18} см$^{-2}$), а также последующему 30-минутному отжигу при температуре 1200 градусов. Алмаз представляет из себя пластину ($3.5 \times 2.2 \times 0.9$ мм^3). Согласно ИК фурье спектроскопии в алмазе примесь азота преимущественно находится в виде C центров (одиночный замещающий атом азота), поэтому алмаз был отнесен к типу Ib.

В качестве иммерсионной среды использовалось халькогенидное стекло с составом Ge_7Se_{93}. Для получения особо чистого стекла Ge_7Se_{93} использовали германий марки 6N и селен 6N, дополнительно очищенный двукратной дистилляцией в вакууме. Гранулы германия предварительно прокаливали в вакууме при 700 °C для удаления поверхностной пленки оксида германия(II). Синтез стекла Ge_7Se_{93} проводили в вакуумированных кварцевых ампулах с использованием химико-дистилляционного метода очистки [11, 12]. В качестве химических геттеров (поглотителей) примесей кислорода и водорода в исходную шихту добавляли 500 ppmw Al и 1000 ppmw $AlCl_3$. После плавления шихты с геттерами в вакуумированной кварцевой ампуле в качающейся муфельной печи при 900 °C в течение 7 ч проводили двукратную вакуумную перегонку стеклообразующего расплава с последующим гомогенизирующим плавлением, закалкой и отжигом стекла. Температура стеклования стекла Ge_7Se_{93}, по данным исследования методом дифференциально-сканирующей калориметрии на микрокалориметре STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) при скорости нагревания образца 10 град/мин, составила 70 °C. Благодаря низкой

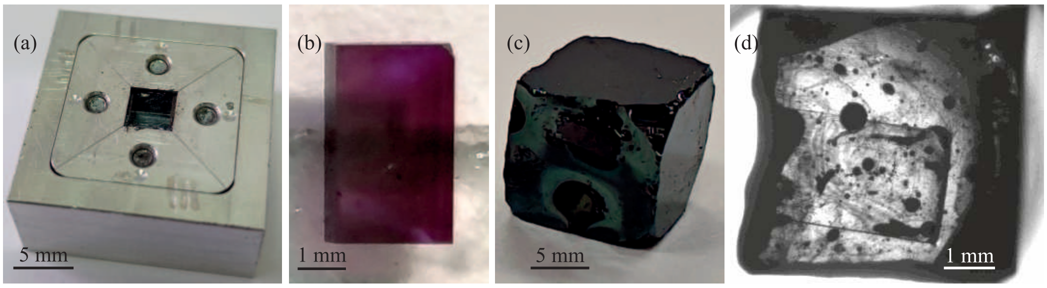

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Ячейка для запечатывания алмаза в иммерсионную среду. (b) – Алмаз, помещаемый в иммерсионную среду. (c) – Запечатанный в иммерсию алмаз. (d) – визуализация алмаза в иммерсионной среде

температуре стеклования, стекло Ge_7Se_{93} уже при температуре 160 °C размягчается достаточно для того, чтобы поместить алмаз внутрь иммерсии.

Спектры пропускания образцов в видимом диапазоне были получены на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр, Россия) (рис. 1a). Измерение пропускания образцов в ИК области производилось на измерительном комплексе, включающем ИК фурье спектрометр ФТ-801 (СИМЕКС, Россия) и ИК микроскоп МИКРАН-3 (СИМЕКС, Россия) (рис. 1b).

Микромодификация алмаза и измерения нелинейного пропускания по методике I-scan [13] проводились на длине волны 1.55 мкм. Для получения ультракоротких импульсов с данной длиной волны иттербиевый фемтосекундный усилитель ТЕТА-20 (Авеста-Проект, Россия) использовался для накачки оптического параметрического генератора PARUS (Авеста-Проект, Россия). Длительность импульса, измеренная на автокорреляторе ASF-30 (Авеста-Проект, Россия), составляла $\tau = 130$ фс, частота следования импульсов $\nu = 10$ кГц. Для измерения нелинейного пропускания иммерсионной среды излучение фокусировалось объективом с числовой апертурой NA = 0.03. При записи люминесцирующих микрометок излучение с варьируемой энергией (170, 220, 270, 350, 440, 520 нДж) и временем экспозиции (1, 3, 5, 10, 20, 40, 60 с) фокусировалось через слой иммерсии 400 мкм внутрь образца на глубину 300 мкм (с учетом показателя преломления) с помощью объектива с числовой апертурой NA = 0.55 (оцениваемый диапазон интенсивности излучения без учета нелинейно-оптических потерь – 30–100 ТВт/см^2). Визуализация образца через слой иммерсии производилась с помощью камеры MER-132-30UM (DAHENG IMAGING, China). Схема записи приведена на рис. 1c. После записи алмаз был извлечен из иммерсии и было выполнено считывание фотолюминесцентных меток на 3D сканирующем конфокальном микроскопе CONFOTEC MR520 (SOL Instruments, Беларусь).

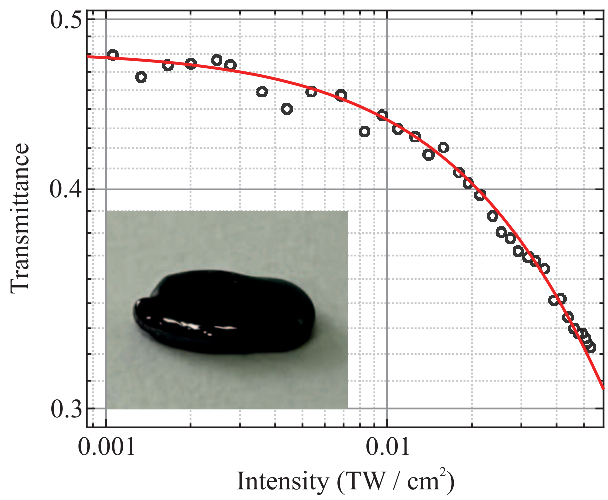

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента нелинейного пропускания от интенсивности для Ge_7Se_{93}. Точками представлены экспериментальные данные, сплошной линией – данные теоретического расчета по формуле (1) с коэффициентом двухфотонного поглощения $\beta_2 = 0.09$

Для экспериментальных измерений коэффициента нелинейного пропускания стекла Ge_7Se_{93} была сформирована пластина толщиной 1.2 мм. Для визуализации, ИК картирования и записи люминесцирующих микрометок алмаз был помещен внутрь куба из Ge_7Se_{93} со стороной 5 мм. Запечатывание алмаза в куб проводилось с помощью специальной формы (рис. 2a). Форма изготовлена из алюминия, а ее внутренние стенки облицованы пластинками из сапфира, для получения меньшей шероховатости поверхности. Алмаз (рис. 2b) и внутренняя поверхность формы очищались с помощью изопропилового спирта. Затем форма наполнялась микропорошком халь-

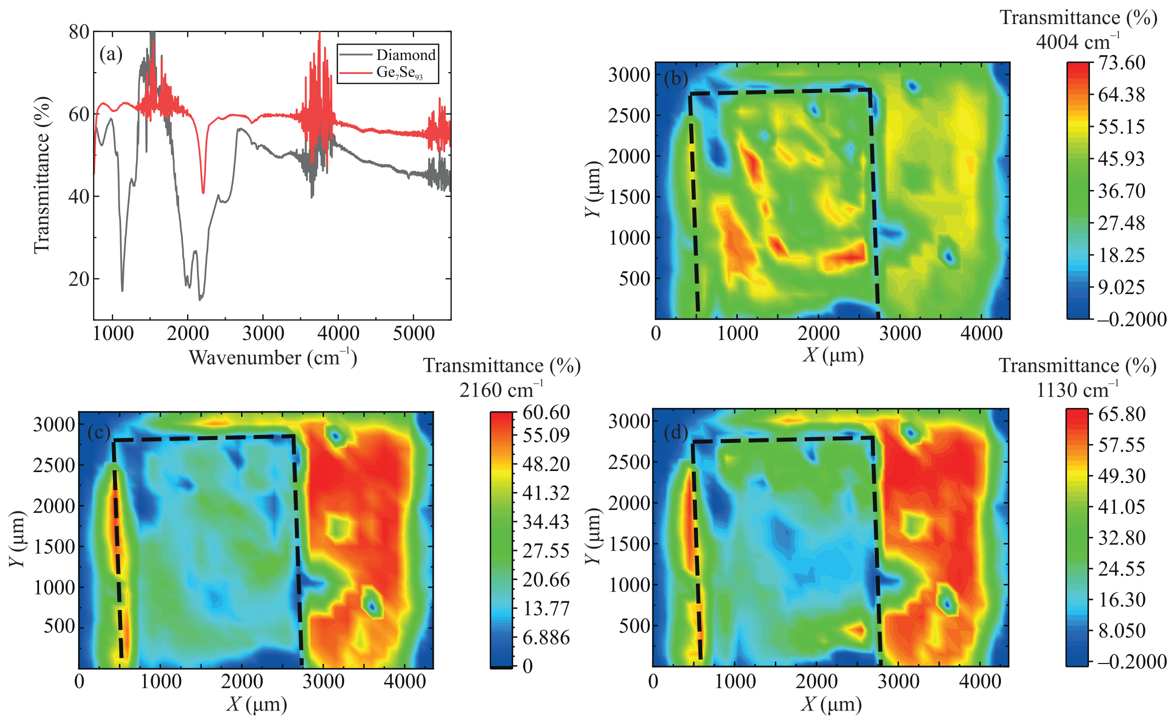

Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры пропускания в области с алмазом и без него (a), карты поглощения запечатанного алмаза в области отсутствия поглощения на $4004\,см^{-1}$ (b), двухфононного решеточного поглощения алмаза на $2160\,см^{-1}$ (c), поглощения С-центров алмаза на $1130\,см^{-1}$ (d). Положение алмаза показано пунктирной линией

когенидного стекла и нагревалась на индукционной плите до температуры $170\,^\circ$C в атмосферном воздухе. При данной температуре стекло размягчается, но она недостаточна для его закипания, приводящему к образованию нежелательных пузырьков воздуха в объеме стекла. После этого в мягкое стекло погружался алмаз таким образом, чтобы его стороны были параллельны граням куба. После остывания формы до комнатной температуры она разбиралась на составные части для извлечения куба из халькогенидного стекла с запечатанным внутри алмазом (рис. 2c). В процессе нагрева и охлаждения в иммерсионной среде появились включения, которые могут быть вызваны сильным нагревом или недостаточной очисткой исходных материалов, однако в оптический микроскоп, оснащенный камерой, можно наблюдать запечатанный алмаз (рис. 2d).

3. Иммерсионная среда Ge_7Se_{93} непрозрачна в видимой области спектра, поэтому для записи люминесцирующих микрометок была выбрана длина волны 1.55 мкм. Данная длина волны является стандартной для многих – в частности телекоммуникационных – применений, алмаз не имеет на ней значительного поглощения, а также она находится достаточно далеко от края поглощения используемого халькогенидного стекла.

Для анализа и контроля эффектов, возникающих при фемтосекундном лазерном облучении этой иммерсионной среды, необходимо знать ее нелинейные оптические свойства. В частности, для интенсивностей лазерных фемтосекундных импульсов от ГВт/см^2 до десятков ТВт/см^2 многофотонное поглощение является одним из основных механизмов ослабления излучения. Для структурной микромодификации алмаза может требоваться достаточно высокая интенсивность лазерного излучения в области фокусировки лазерного пучка, что приводит к увеличению вклада нелинейного ослабления, вызванного многофотонным поглощением. В нашей работе при измерении нелинейного пропускания длина Рэлея сфокусированного пучка составила ~ 7 мм в воздухе и ~ 17 мм в материале, что превышает толщину исследуемой пластины стекла, поэтому коэффициент нелинейного пропускания образца T, обусловленный многофотонным поглощением, зависит от интенсивности I как [14]

$$T(I) = \frac{T_0}{(1+(n-1)\beta_n H(1-R)^{n-1} I^{n-1})^{\frac{1}{n-1}}}, \qquad (1)$$

где T_0 – линейный коэффициент пропускания образца, учитывающий потери на отражение на двух гранях и линейное поглощение, β_n – коэффици-

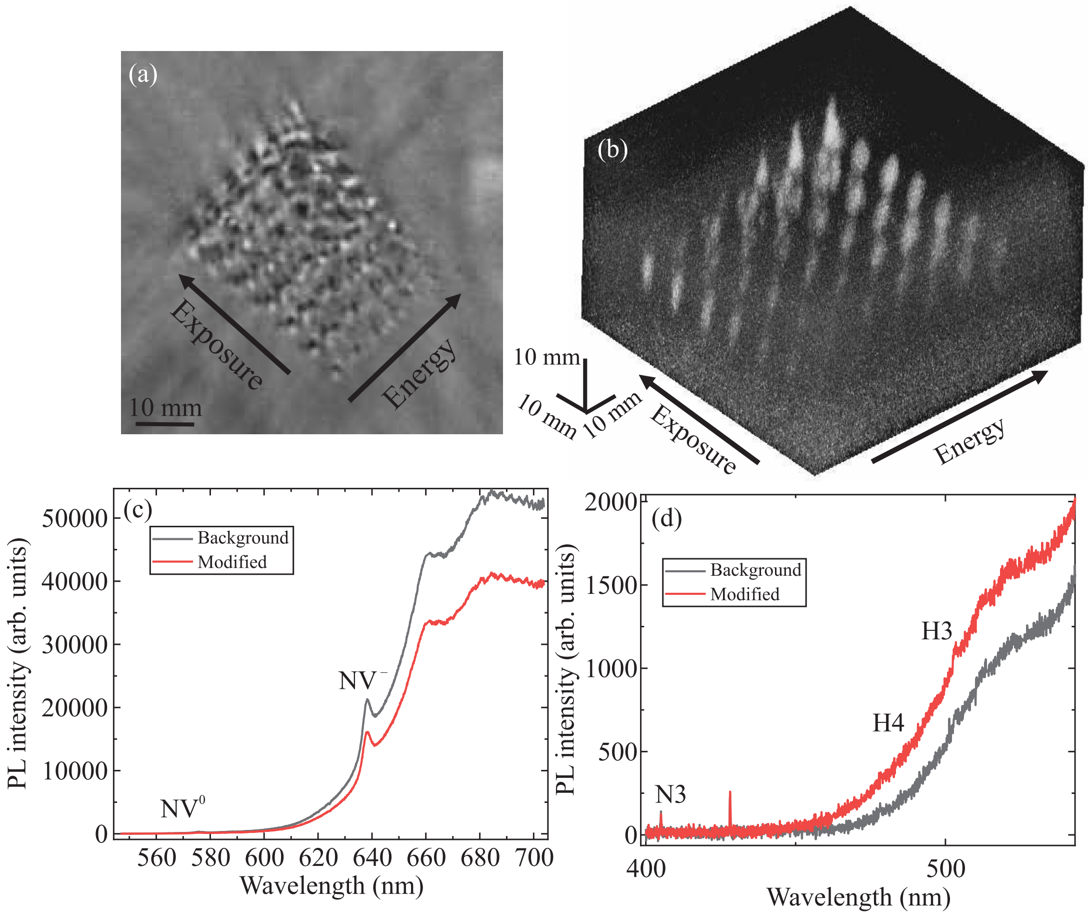

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Визуализация объема иммерсии над модифицируемой областью после облучения. (b) – 3D-карта люминесценции микрометок на длине волны 680 нм при накачке 532 нм. Спектры люминесценции микрометок при накачке 532 нм (c) и 405 нм (d) при максимальной интенсивности и времени экспозиции

ент n-фотонного поглощения среды, H – толщина образца, R – коэффициент отражения на границе раздела воздух–среда. В результате аппроксимации экспериментальных данных наименьшая разностная относительная ошибка была получена при $n = 2$, соответствующему двухфотонному поглощению. Для Ge_7Se_{93} коэффициент двухфотонного поглощения составил $\beta_2 = 0.09 \pm 0.01$ см/ГВт (рис. 3). Это допускает распространение довольно интенсивного фемтосекундного лазерного излучения в этом спектральном диапазоне через слои иммерсии с толщиной H меньшей, чем характерная длина двухфотонного поглощения $1/(\beta_2 I)$, т.е. при условии $H < 1/\beta_2 I$). Для минимальных реалистичных значений $H < 0.1$–1 мм, позволяющих сгладить иммерсионным слоем шероховатость неполированного алмаза, величина интенсивности при этом не должна превышать 0.1–1 ТВт/см^2, что возможно при положении фокуса на существенной глубине внутри алмаза.

Было проведено картирование куба с запечатанным алмазом на ИК фурье-спектрометре (рис. 4), размер области картирования составил 3300×4500 мкм^2, шаг – 150 мкм. На полученных картах в сечении куба можно наблюдать область с алмазом и область без алмаза, состоящей только из иммерсионной среды. В ИК-спектрах пропускания в области без алмаза наблюдается полоса поглощения в области 2030–2280 см$^{-1}$, соответствующая иммерсионной среде. В области с алмазом можно наблюдать пики поглощения C-центров и пики собственного поглощения алмаза (рис. 4a). Были построены карты по трем выбранным спектральным областям: 4004 см$^{-1}$, 2160 см$^{-1}$, 1130 см$^{-1}$. В спектральной области 4004 см$^{-1}$, где ни алмаз, ни Ge_7Se_{93} не имеют характерных пиков поглощения [1], зона с алмазом и без него отличается незначительно (рис. 4b). В спектральных областях 2160 см$^{-1}$ (рис. 4c) и 1130 см$^{-1}$ (рис. 4d), соответствующих пикам собственного двухфононного решеточного поглощения алмаза и поглощения С-центров, можно явно наблюдать область расположения алмаза.

После записи фотолюминесцентных меток был визуализирован объем иммерсии над областью записи (рис. 5a). В нем были найдены повреждения, образовавшиеся из-за низкой лучевой и термической стойкости используемого халькогенидного стекла, которые сильнее проявляются при увеличении энергии лазерных импульсов и времени экспозиции. После извлечения алмаза из иммерсии были измерены спектры люминесценции полученных микрометок. Из 3D карты люминесценции видно, что при увеличении интенсивности модифицирующего излучения и времени экспозиции происходит искажение фотолюминесцентной микрометки (рис. 5b), возникающий из-за искажения пучка на повреждениях в иммерсионной среде. В спектрах люминесции наблюдается снижение концентрации NV^0 и NV^- центров (рис. 5c) с одновременным ростом концентрации центров H3, H4 в области лазерного облучения (рис. 5d). Такие трансформации центров соответствуют результатам, полученных в работах по структурной микромодификации алмаза при низких интенсивностях фемтосекундных лазерных импульсов [15] или в данном цветном алмазе из-за высокого нелинейного поглощения для высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов [16].

4. В заключение, в данной работе была показана возможность фемтосекундной лазерной структурной микромодификации (микромаркировки) алмаза через слой твердотельной иммерсионной среды из халькогенидного стекла Ge_7Sb_{93} на длине волны 1.55 мкм. Измерен коэффициент двухфотонного поглощения Ge_7Sb_{93}, который составил $\beta_2 = 0.09 \pm 0.01$ см/ГВт, допускающий распространение интенсивного фемтосекундного лазерного излучения в этом спектральном диапазоне через реалистично тонкие ($<$ 0.1–1 мм) слои иммерсии. Поэтому, несмотря на возникающие при лазерной записи нелинейное поглощение и оптическое повреждение в объеме иммерсионной среды, в тестовых режимах записи возможно наблюдение в объеме алмаза записанных фотолюминесцентных микрометок, более однородных при меньшей экспозиции и энергии импульсов.

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

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

---

1. A. M. Zaitsev, *Optical properties of diamond: a data handbook*, Springer Science & Business Media, Berlin (2013).
2. R. A. Khmelnitsky, O. E. Kovalchuk, Y. S. Gulina, A. A. Nastulyavichus, G. Y. Kriulina, N. Y. Boldyrev, S. I. Kudryashov, A. O. Levchenco, and V. S. Shiryaev, Diam. Relat. Mater. **128**, 109278 (2022).
3. X. Cheng, N. K. Wessling, S. Ghosh, A. R. Kirkpatrick, M. J. Kappers, Y. N. D. Lekhai, G. W. Morley, R. A. Oliver, J. M. Smith, M. D. Dawson, P. S. Salter, and M. J. Strain, ACS Photonics **10**, 3374 (2023).
4. АЛРОСА. Идентификация алмазов с использованием лазерных нанометок. https://www.youtube.com/watch?v=X3Z_jcWowks.
5. E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Academic press, N.Y. (1998).
6. https://www.lexusindia.in/ap-igm2.0.html.
7. Н. А. Смирнов, А. О. Левченко, С. В. Кузнецов, А. Б. Егоров, В. В. Шутов, П. А. Данилов, А. А. Настулявичус, С. И. Кудряшов, А. А. Ионин, Оптика и спектроскопия **131**, 241 (2023).
8. E. V. Kuzmin, G. K. Krasin, Y. S. Gulina, P. A. Danilov, D. A. Pomazkin, A. V. Gorevoy, S. V. Kuznetsov, V. V. Voronov, V. U. Kovalev, S. I. Kudryashov, A. O. Levchenko, E. V. Karaksina, and V. S. Shiryaev, JETP Lett. **119**, 280 (2024).
9. A. Semencha, M. Dronova, V. Klinkov, A. Osipov, and J. Mistry, Key Engineering Materials **822**, 848 (2019).
10. Л. Н. Брызгалова, Инженерный вестник Дона **46**, 14 (2017).
11. C. Conseil, V. S. Shiryaev, S. Cui, C. Boussard-Pledel, J. Troles, A. P. Velmuzhov, A. M. Potapov, A. I. Suchkov, M. F. Churbanov, and B. Bureau, J. Light. Technol. **31**, 1703 (2013).
12. V. S. Shiryaev, M. F. Churbanov, G. E. Snopatin, and F. Chenard, OptiOpt. Mater. **48**, 222 (2015).
13. N. A. Smirnov, Y. S. Gulina, N. I. Busleev, P. P. Pakholchuk, A. V. Gorevoi, V. G. Vins, and S. I. Kudryashov, JETP Lett. **119**, 421 (2024).
14. Ю. С. Гулина, Оптика и спектроскопия **130**, 540 (2022).
15. S. Kudryashov, G. Kriulina, P. Danilov, E. Kuzmin, A. Kirichenko, N. Rodionov, R. Khmelnitskii, J. Chen, E. Rimskaya, and V. Shur, Nanomaterials **13**, 258 (2023).
16. S. I. Kudryashov, V. G. Vins, P. A. Danilov, E. V. Kuzmin, A. V. Muratov, G. Y. Kriulina, J. Chen, A. N. Kirichenko, Yu. S. Gulina, S. A. Ostrikov, P. P. Paholchuk, M. S. Kovalev, N. B. Rodionov, and A. O. Levchenko, Carbon **201**, 399 (2023).