

# Углеродные наноматериалы и наноструктуры в лазерных технологиях

**В.И.Конов**

*Член-корреспондент РАН, профессор МГУ.*

*Руководитель Центра естественно-научных  
исследований*

*Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН*

## I. Углеродные материалы

- Моно, поли и нанокристаллический CVD алмаз
- Углеродные нанотрубки и графен

## II. Лазерные технологии

- синтеза углеродных наноматериалов;
- контроля и модификации их свойств;
- микро и наноструктурирования.

## III. Углеродные нанотрубки в лазерной технике

# Алмаз:

уникальное сочетание физических свойств

## рекордно высокие:

- теплопроводность,
- твердость,
- скорость звука
- прозрачность от УФ диапазона до радиоволн,
- пробойное напряжение
- радиационная стойкость
- биосовместимость

## применения:

- оптика ИК и миллиметрового диапазона,
- теплоотводящие подложки для электронных приборов, полупроводниковых лазеров.
- детекторы ионизирующего излучения,
- СВЧ приборы на поверхностных акустических волнах
- радиационно-стойкая активная электроника
- инструмент с алмазным покрытием,
- элементы микроэлектромеханики,
- биосенсоры, биосовместимые покрытия.
- электроды для электрохимии

Наиболее острая потребность в алмазных материалах в отраслях:

- электроника (в особенности СВЧ электроника)
- силовая оптика ИК и миллиметрового диапазона (гиротроны, клистроны, CO<sub>2</sub> лазеры)

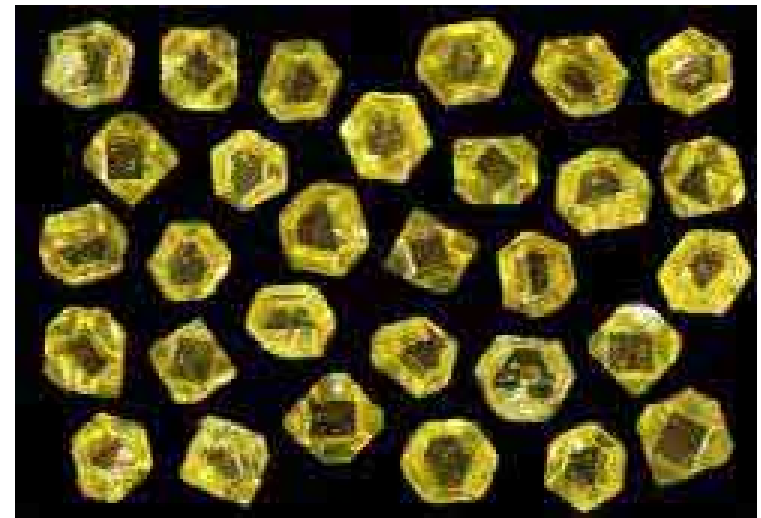
# Алмазные монокристаллы

Природные камни



- Малый размер.
- Неконтролируемые примеси и дефекты.

Искусственные кристаллы.  
Синтез при высоких давлениях

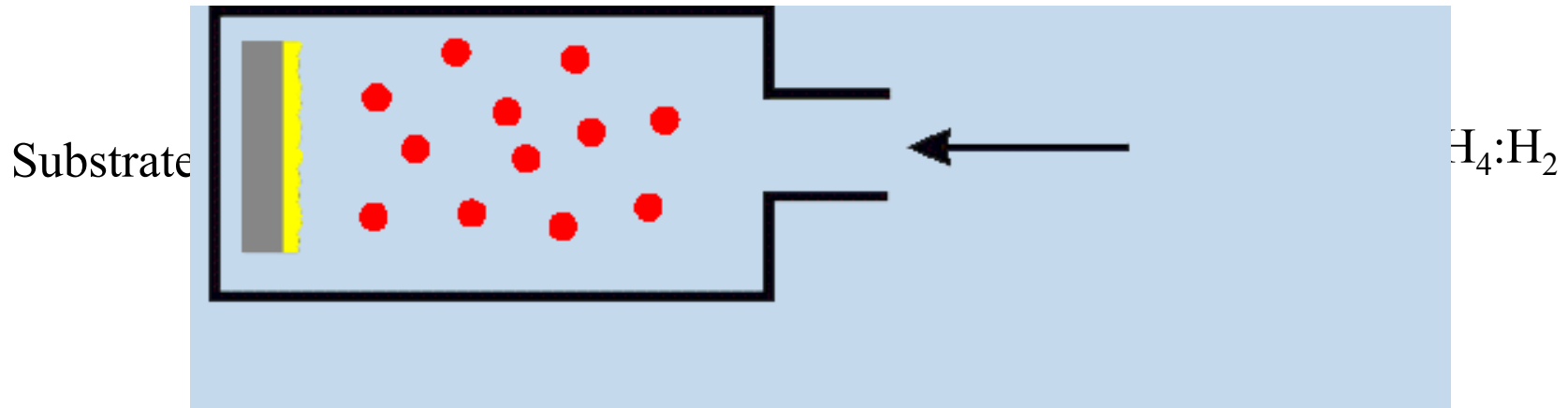


- Малый размер – несколько мм.
- Примеси катализаторов.

# I. CVD поли и монокристаллический алмаз

- Толщина до 1-2 мм
- Диаметр определяется размерами подложки и плазмы
- Свойства близки или даже выше, чем у лучших природных монокристаллов

# Synthesis of CVD diamond



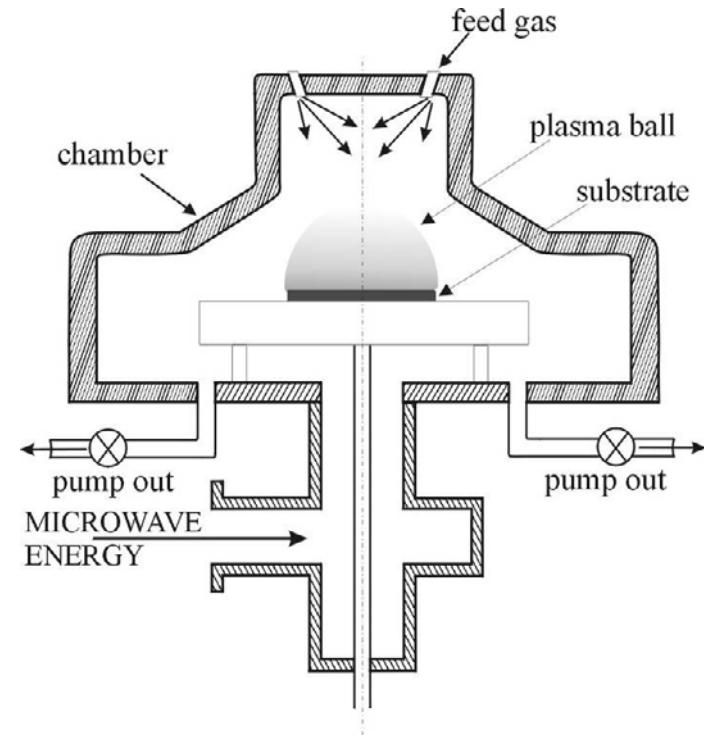
- ✓ Methods of gas heating:
  - Hot filament
  - Plasma (electrical, UHF, MW and optical discharges)
- ✓ Substrates: diamond, Si, Mo...
- ✓ Deposition temperature: 500-1200°C

- ✓ Deposited material:
  - **mono** and **polycrystalline** diamond
  - films with thickness up to **few mm**
- ✓ Deposition rates: **0,1-100 mkm/hour**
- ✓ Deposition area: is determined by the gas heating zone dimensions and at the present time **≤1000 cm<sup>2</sup>**

# Microwave plasma parameters



Important for diamond growth:  
-high atomic H conc.  
-methyl  $\text{CH}_3$  radicals



For pure hydrogen plasma, 5.0 kW, 100 Torr:

Neutral gas temperature  $T_g$ : ca. 2800K from Doppler broadening of  $\text{H}\alpha$  line in Balmer series

Electron density  $n_e$ :  $1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  from microwave interferometry at  $\lambda=0.8 \text{ cm}$

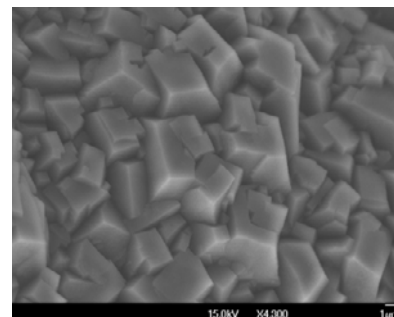
S. Gritsinin et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 2942.

## Полупромышленная установка для выращивания алмазных пленок и пластин



Толщина пленок 1 мкм – 1 мм  
Теплопроводность 1800-2100 Вт/смК

[www.cvd-diamond.ru](http://www.cvd-diamond.ru)



- ◆ Мощность СВЧ источника – 5 кВт, частота 2,45 ГГц.
- ◆ Количество независимых газовых каналов – 4.
- ◆ Реакционные газы:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$  дополнительно).
- ◆ Давление в камере 20 – 150 Торр.
- ◆ Максимальный диаметр подложки – 75 мм.
- ◆ Температура подложки – 700 – 1000°C
- ◆ Скорость осаждения алмаза - 1-8 мкм/час.
- ◆ Управление от промышленного компьютера.

### Применения:

теплоотводы, ИК оптика, инструмент,...



# Рост монокристалльных эпитаксиальных алмазных пленок



## Поликристаллические пленки (пластины)

Подложка – Si

Диаметр 50 -75 мм

Скорость роста 1-3 мкм/час (оптич. качество)

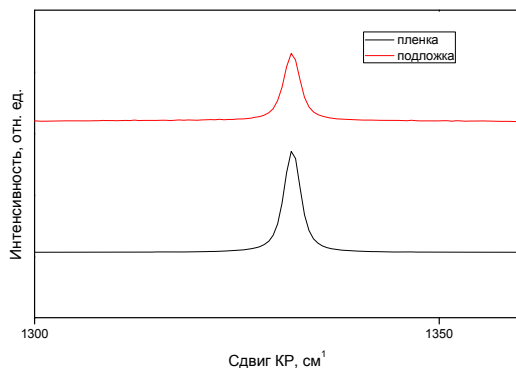
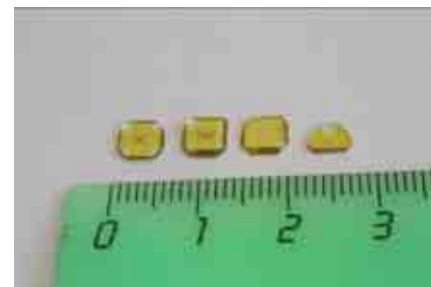


## Эпитаксиальные пленки (моно)

Подложка – монокристалл алмаза синтетич.

Размер 4x4x0,5 мм<sup>3</sup>

Скорость роста 12-20 мкм/час



Ширина пика в Рамановском спектре 2,5 см<sup>-1</sup> одинакова для пленки и подложки.

## Применения:

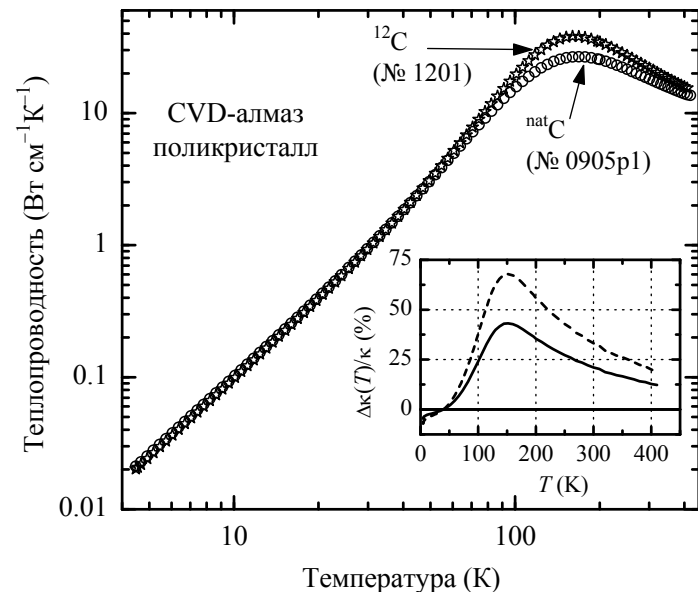
- полевые СВЧ транзисторы;
- УФ и рентгеновские детекторы;
- ВКР лазеры;
- монохроматоры для синхротронного излучения

# Изотопически чистый алмаз: рекордно высокая теплопроводность

- Максимальная теплопроводность алмаза  $k = 20\text{-}24$  Вт/смК при  $T=298$  К (для природных монокристаллов) – рекордно высокая среди всех известных веществ. В природном алмаза содержится 1,07% изотопа  $^{13}\text{C}$ , который рассеивает фононы, снижает величину  $k$ .
- В СВЧ плазме из изотопически «чистого»  $\text{CH}_4$  выращены поликристаллические пластины алмаза с уменьшенным в 20 раз содержанием  $^{13}\text{C}$  (до 0,05%).
  - ▶ Увеличение теплопроводности с 18.2 до 24.3 Вт/смК вдоль пластины (до  $25 \pm 2.3$  Вт/смК по нормали к пластине). Эффект анизотропии  $k$  из-за колончатой структуры кристаллитов.



Совместно с РНЦ «Курчатовский Институт»

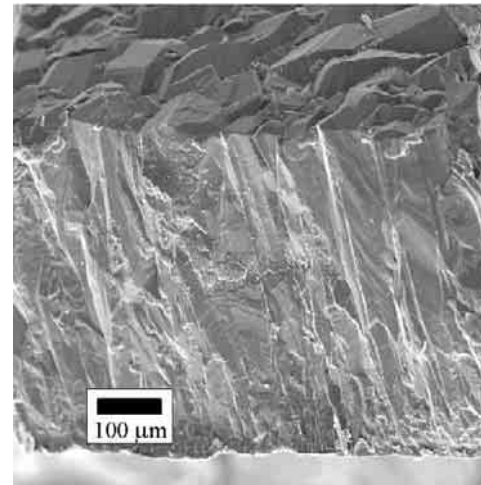
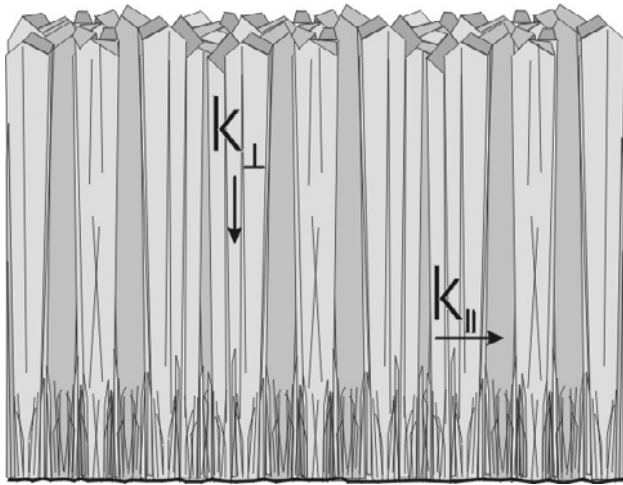


# Anisotropy of thermal conductivity in polycrystalline CVD diamond

Phonon scattering on grain boundaries.

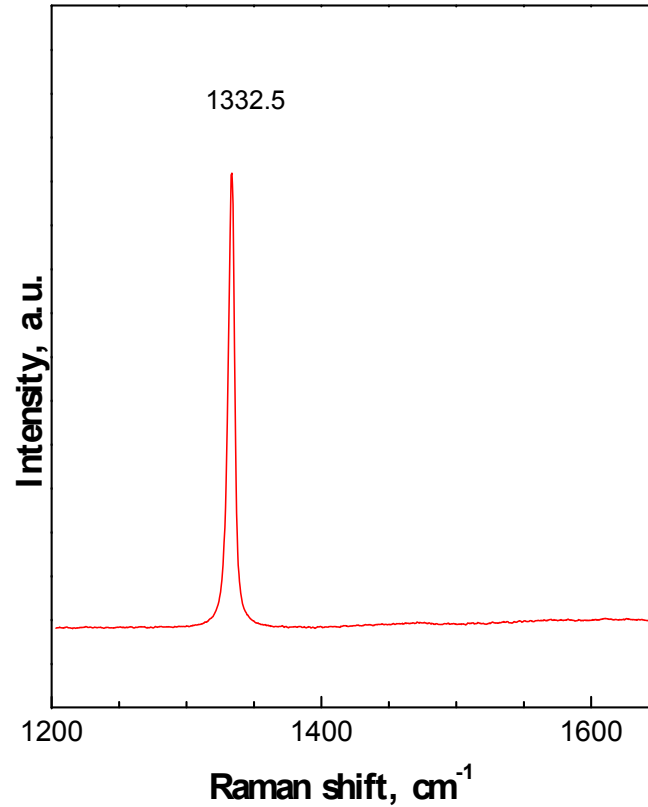
Columnar grain structure  $\Rightarrow$  TC anisotropy.

Depth inhomogeneity due to crystal size variation.



Perpendicular values  $k_{\perp}$  are systematically higher by 10-15% than in-plane values  $k_{\parallel}$ .

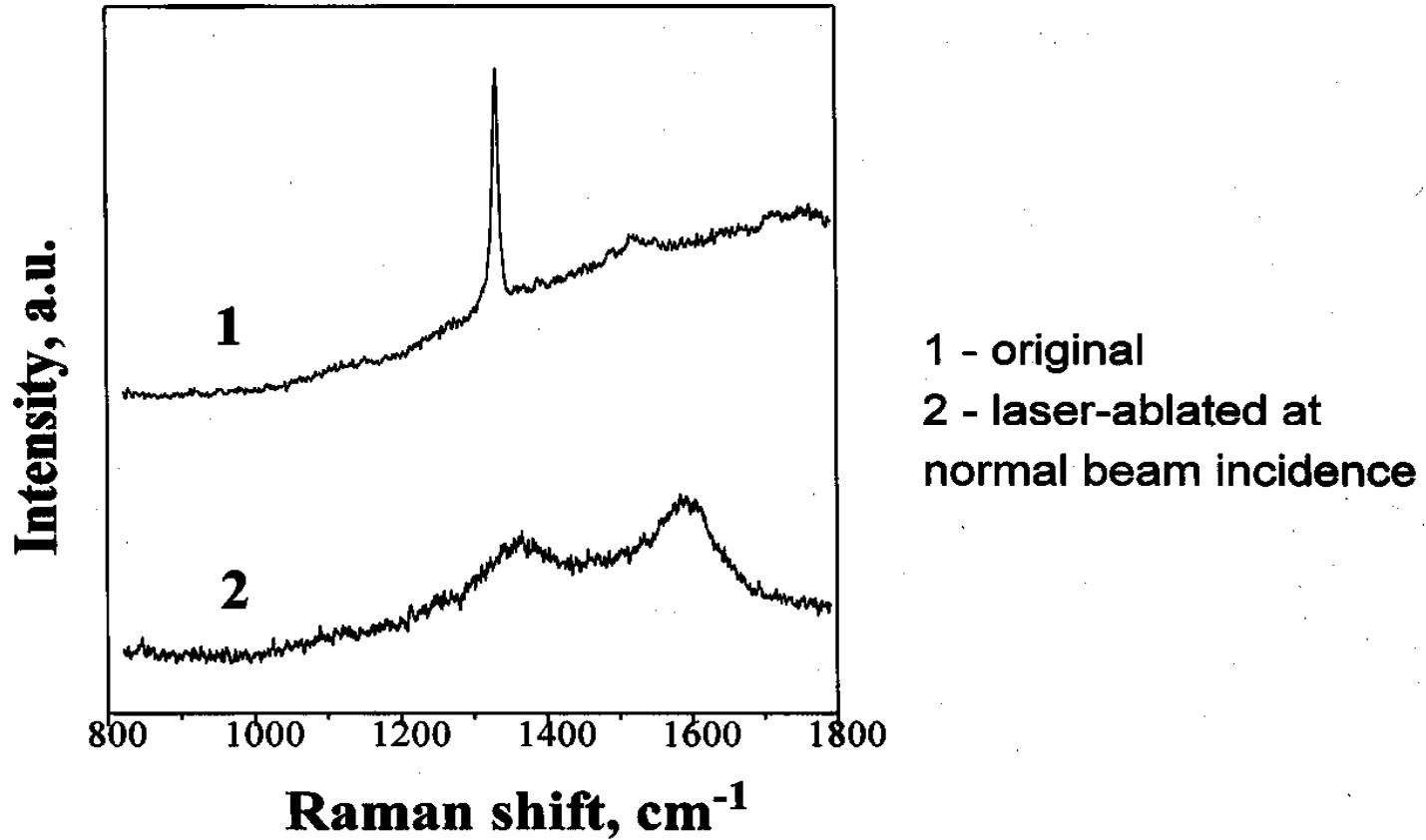
# Raman spectroscopy



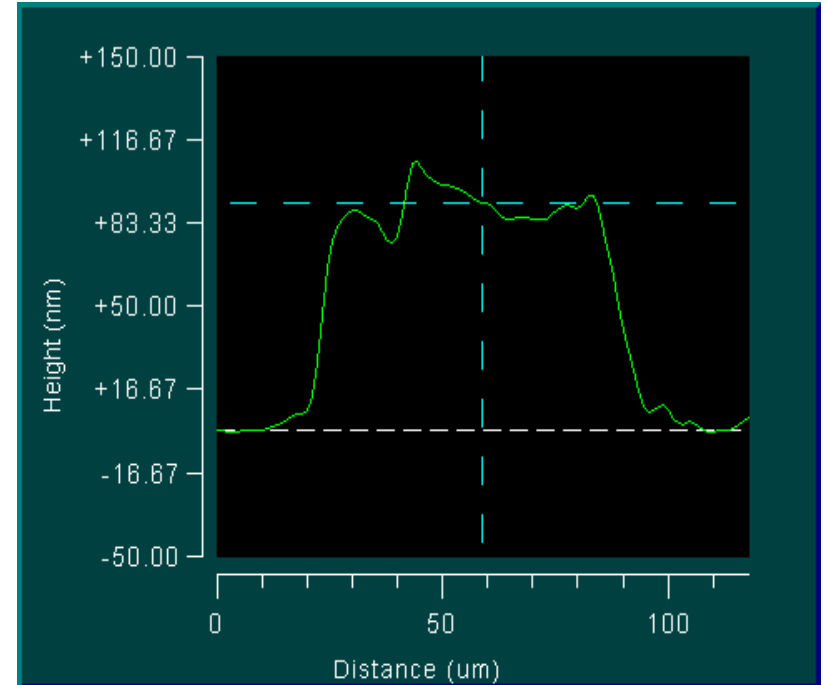
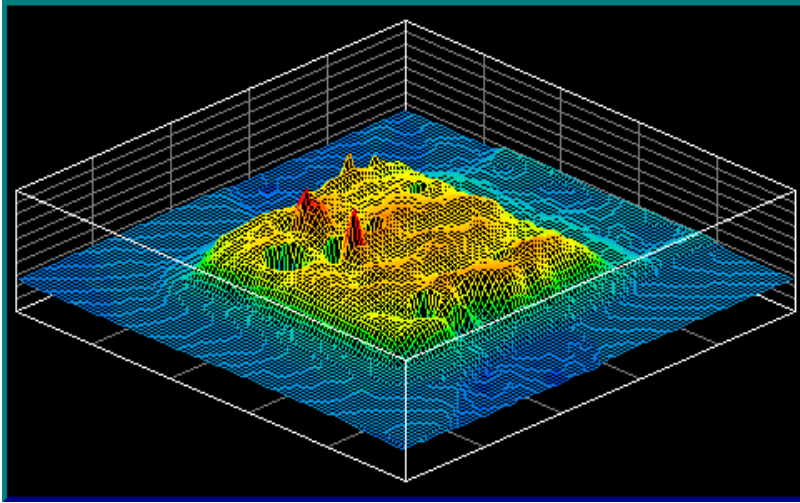
Excitation wavelength 514.5 nm. Peak width 3  $\text{cm}^{-1}$ .

**Лазерное  
наноструктурирование  
алмаза**

# *Surface graphitization of CVD diamond*

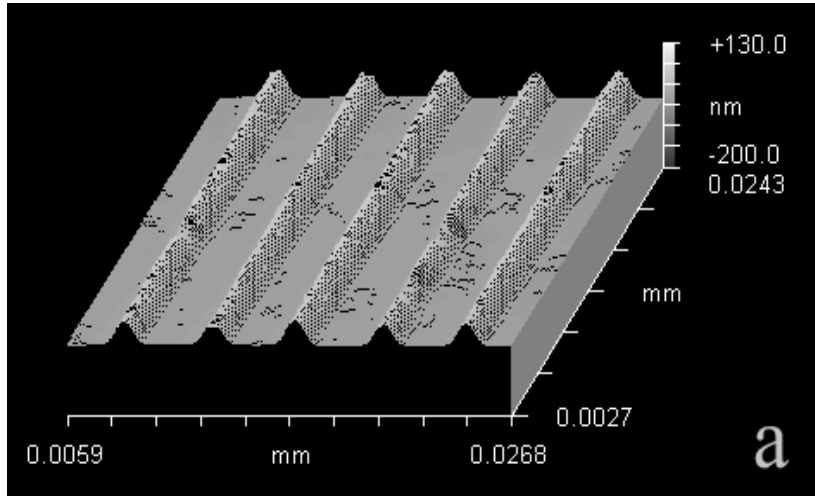


# *Low laser intensity*

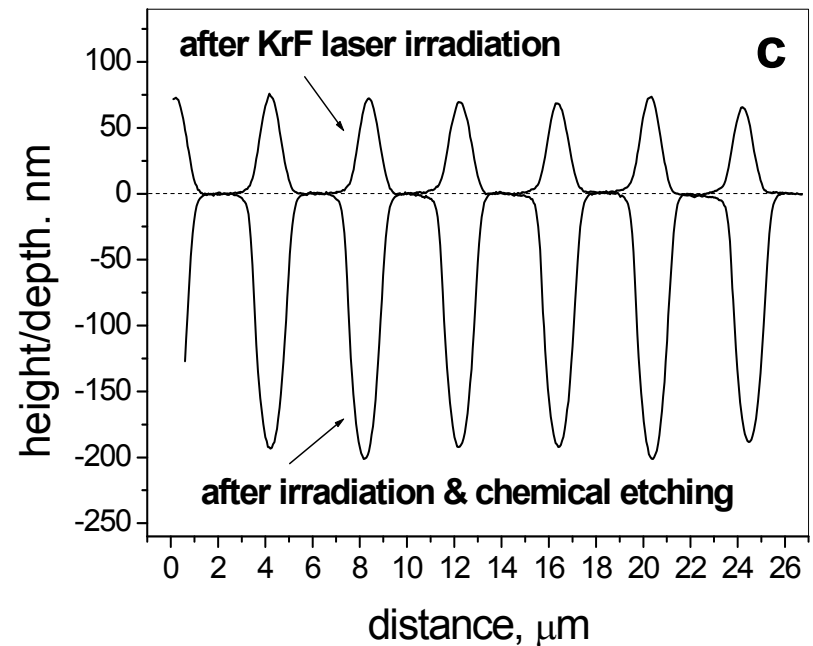
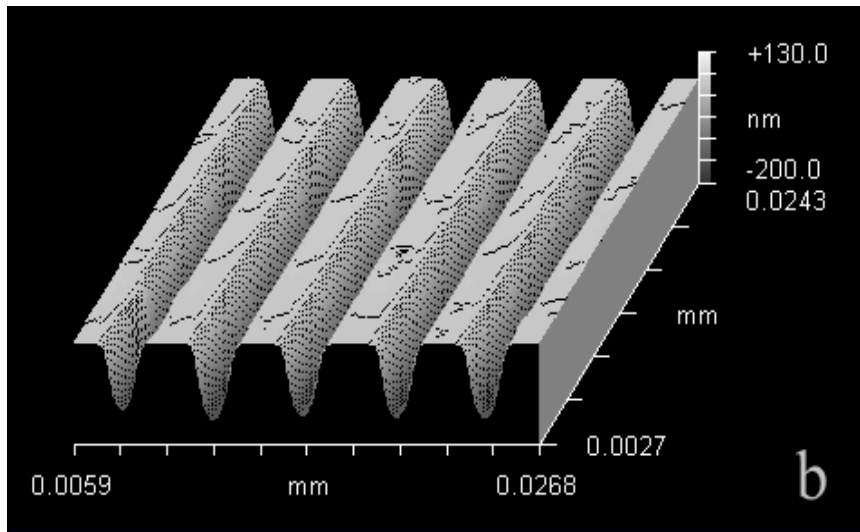


Carbon material extension as a result of phase transformation of diamond-to-graphite (laser fluence  $5.2 \text{ J/cm}^2$ , 1 pulse)

# Graphitization + chemical etching

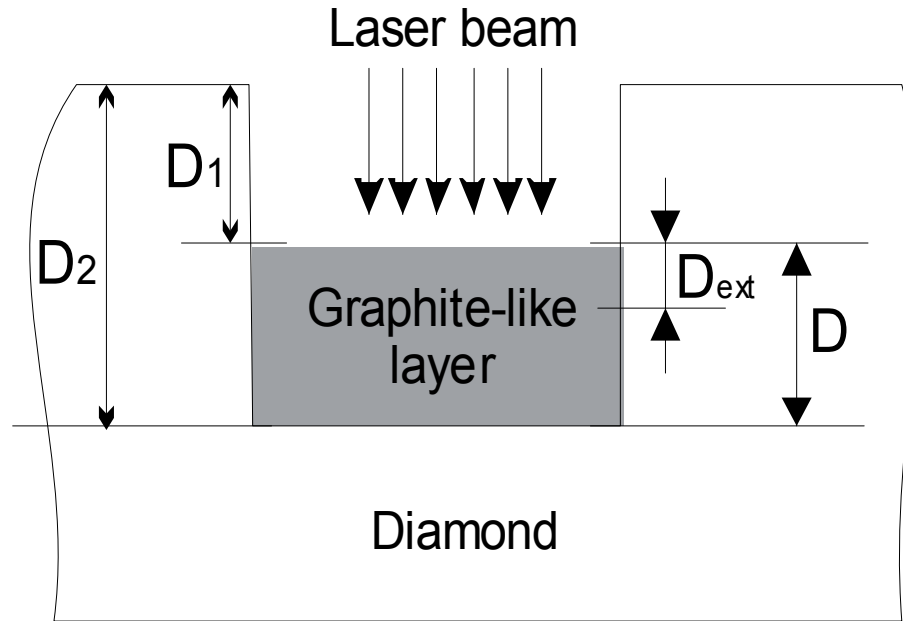


KrF laser  
 $E \approx 0.23$   
 $J/cm^2$   
 $N=1$  pulse





# *High laser intensity*



Laser ablation of graphitized material

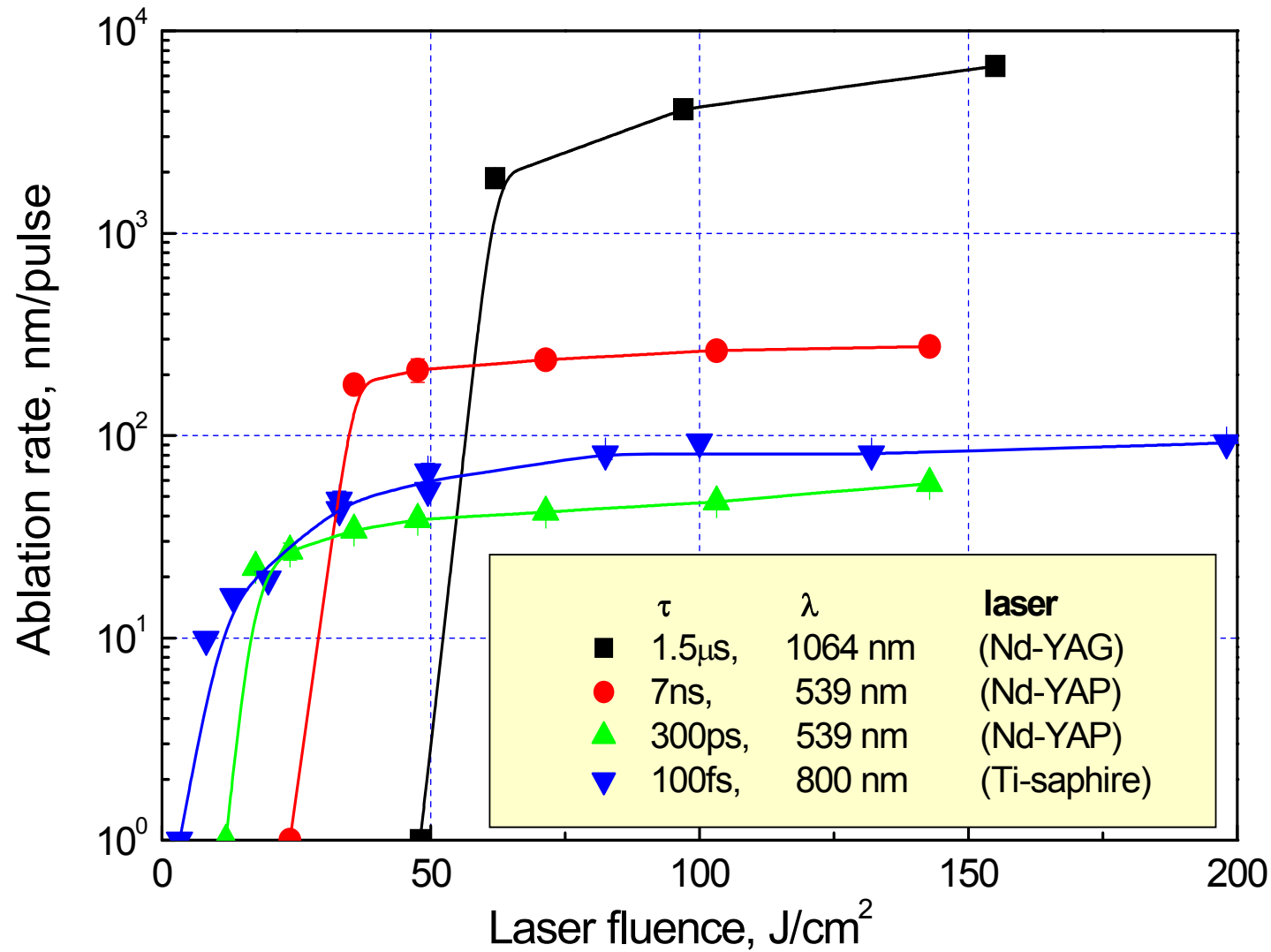
Parameters of graphite-like layer:

✓ Thickness  $D = D_2 - D_1 = 350 \div 430$  nm

✓ Mass density  $\rho = \frac{D - D_{ext}}{D} \cdot \rho_{diam} = 1.86 \div 1.97$  g/cm<sup>3</sup>

( $\rho_{diam} = 3.5$  g/cm<sup>3</sup> - diamond density)

# *Ablation rate of CVD diamond*



# *Heat affected zone depth for short laser pulse action*

$$L = \max \left\{ \alpha^{-1}, \sqrt{\chi \tau} \right\}$$

$\alpha$  - radiation absorption coefficient

$\chi$  - material thermal diffusivity

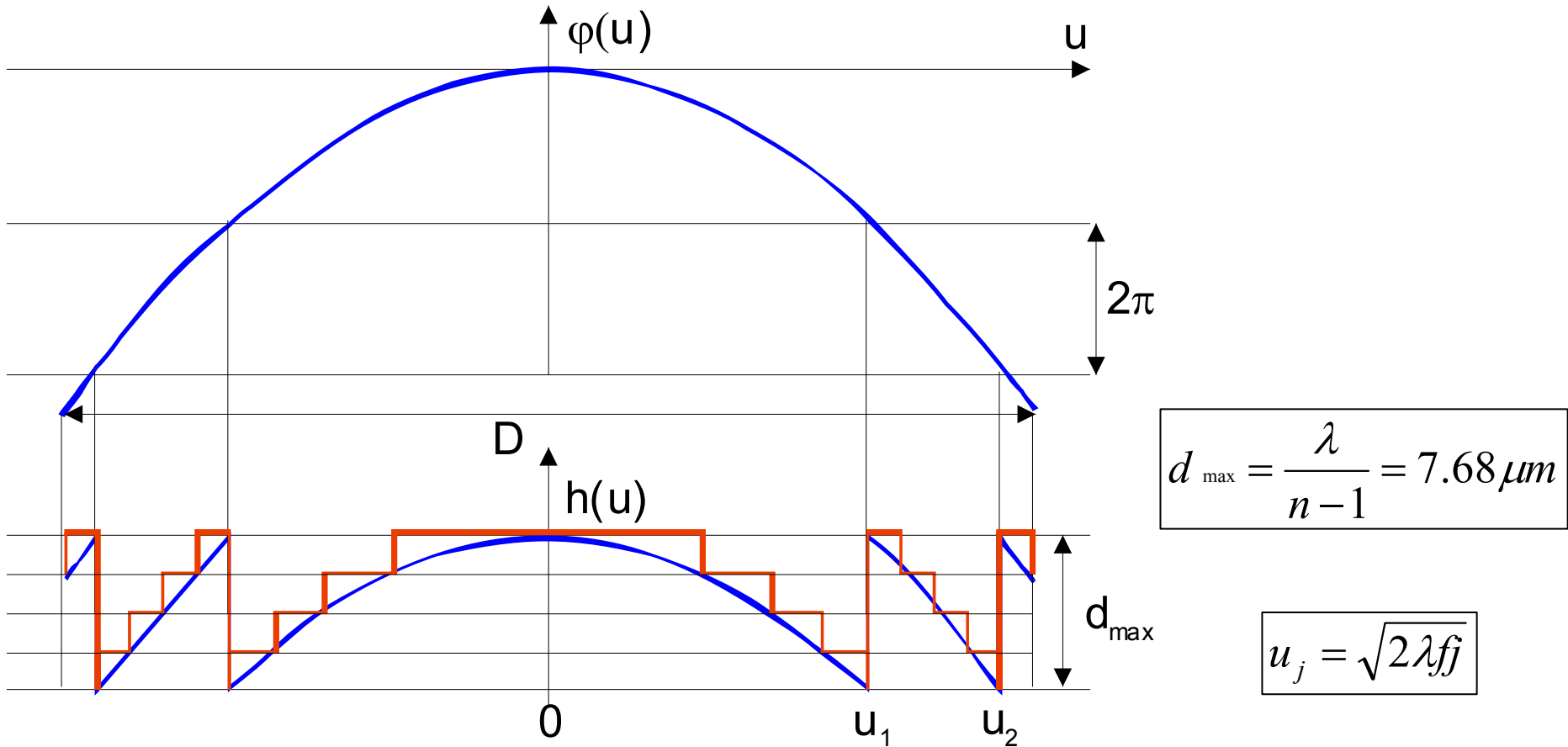
$\tau$  - laser pulse duration

Example: materials (metals, graphite) with strong light absorption and high thermal conductivity

$$\alpha \cong 10^4 \div 10^5 \text{ cm}^{-1}, \quad \chi \cong 1 \text{ cm}^2/\text{s}$$

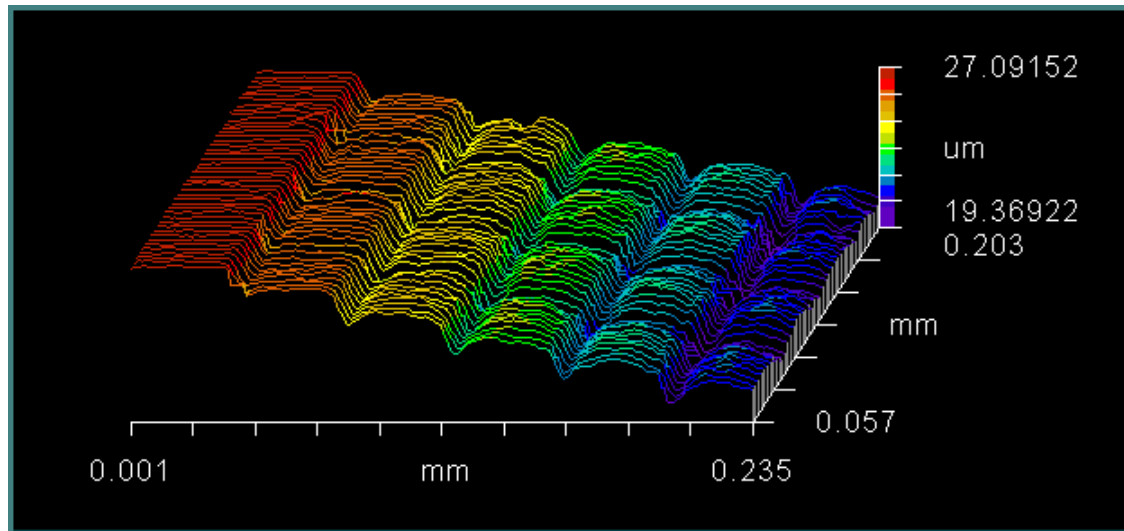
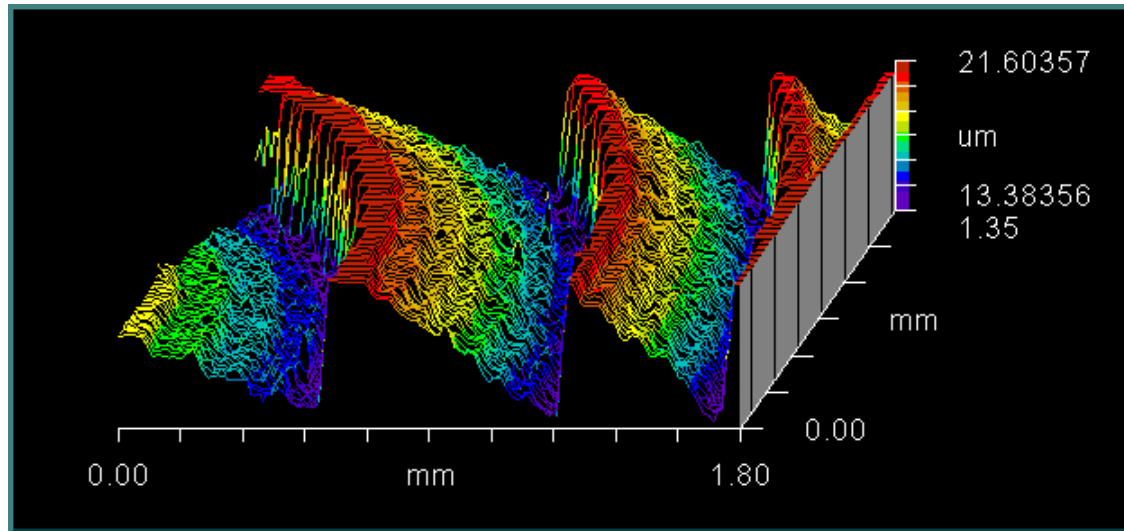
$$L = \begin{cases} \sqrt{\chi \tau} & \text{for } \tau \geq 10^{-8} - 10^{-10} \text{ s} \\ \alpha^{-1} & \text{for } \tau \leq 10^{-8} - 10^{-10} \text{ s} \end{cases}$$

# Design of the diffractive elements



The reduced phase function  $\text{mod}_{2\pi} \varphi(u)$  to the interval  $[0, 2\pi)$  and its four-level approximation for a lens.

$f$  – focal length,  $\lambda$  – wavelength,  $n$  - refraction index

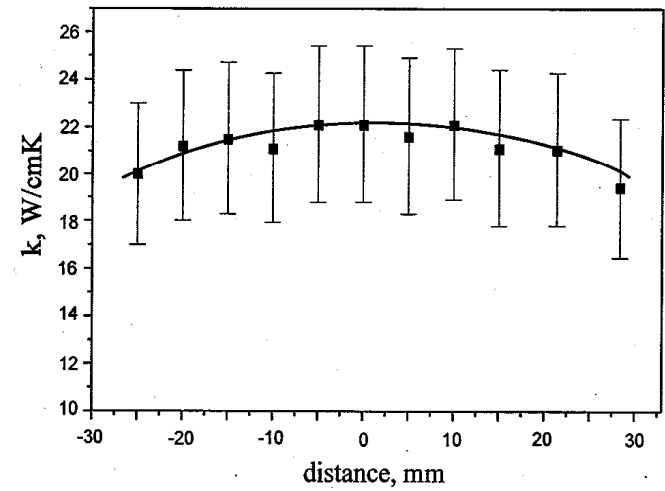


A typical detail of the realized 8-level diffractive microrelief (WLI measurement of Fresnel lens).

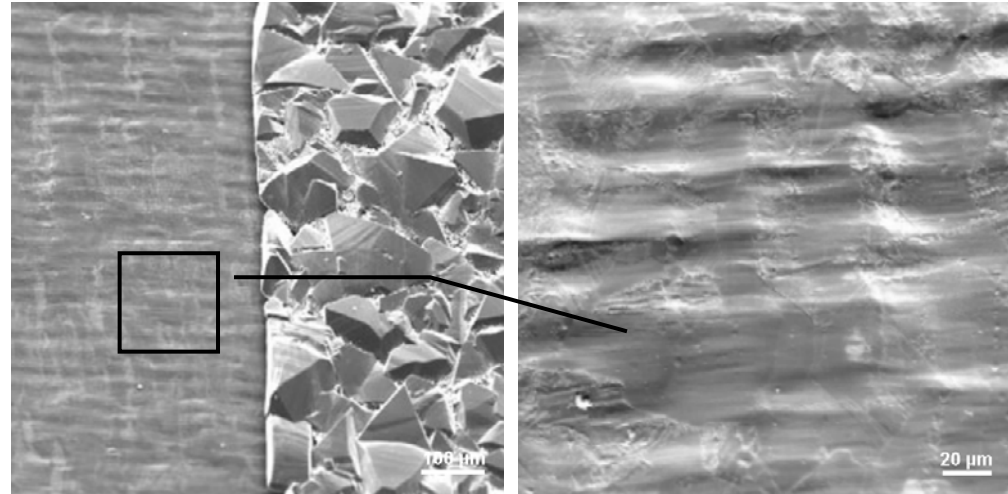
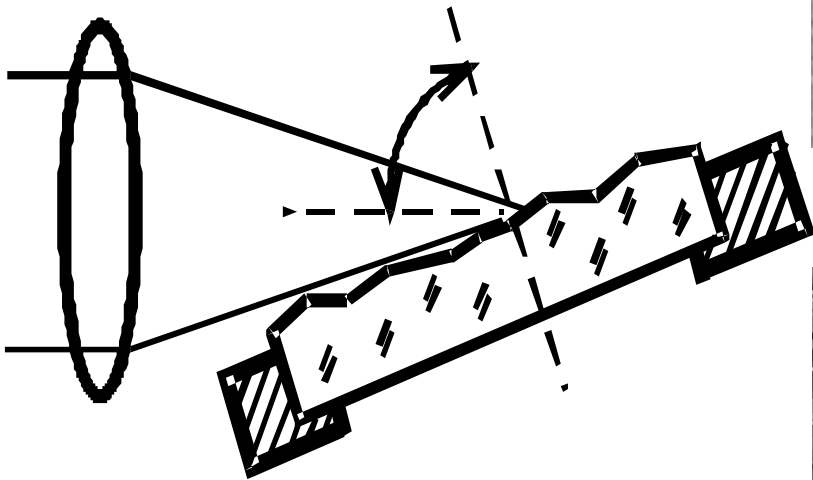


## Radial profile of thermal conductivity

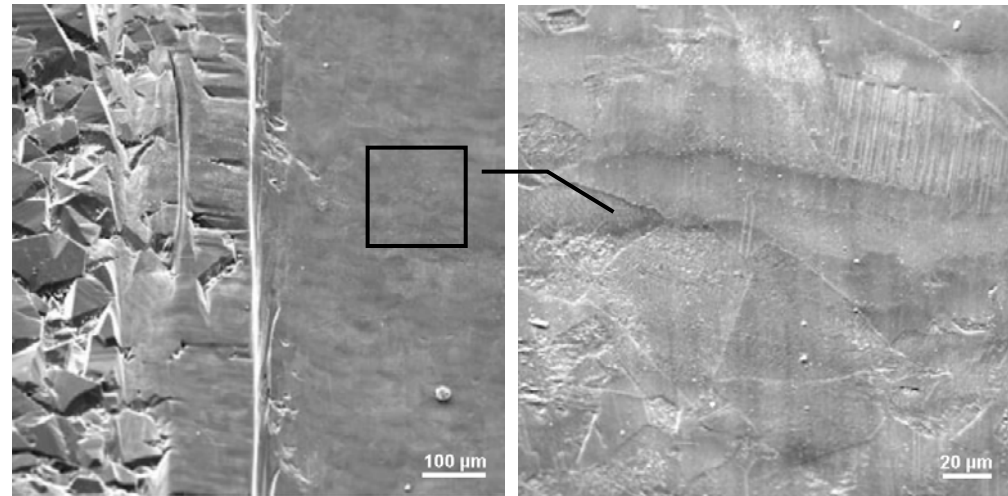
Diamond wafer  $\varnothing$  63 mm, thickness 1.1 mm



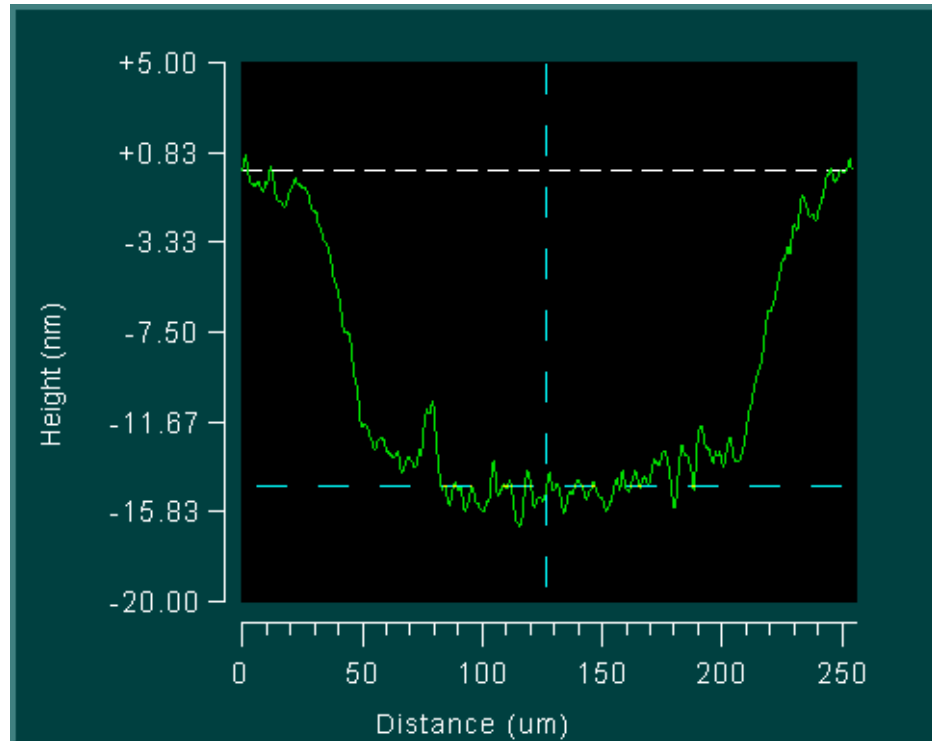
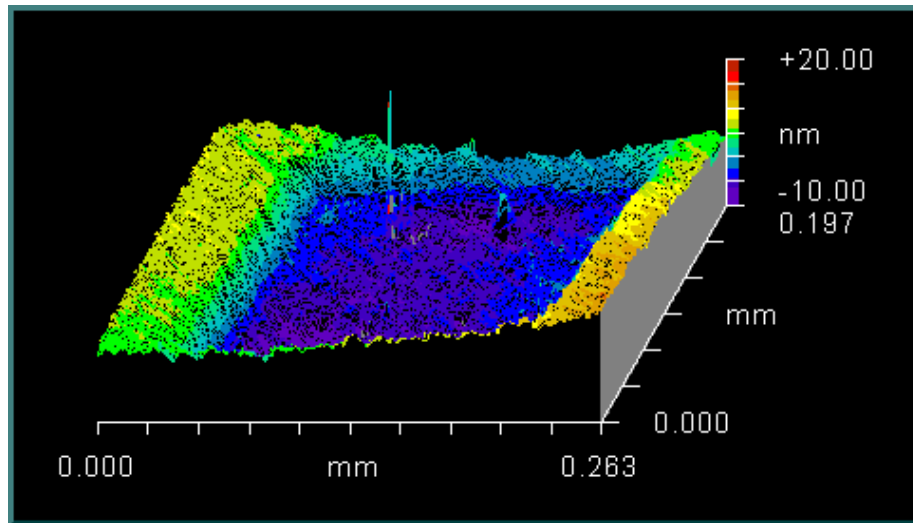
# Laser Polishing



stage #1

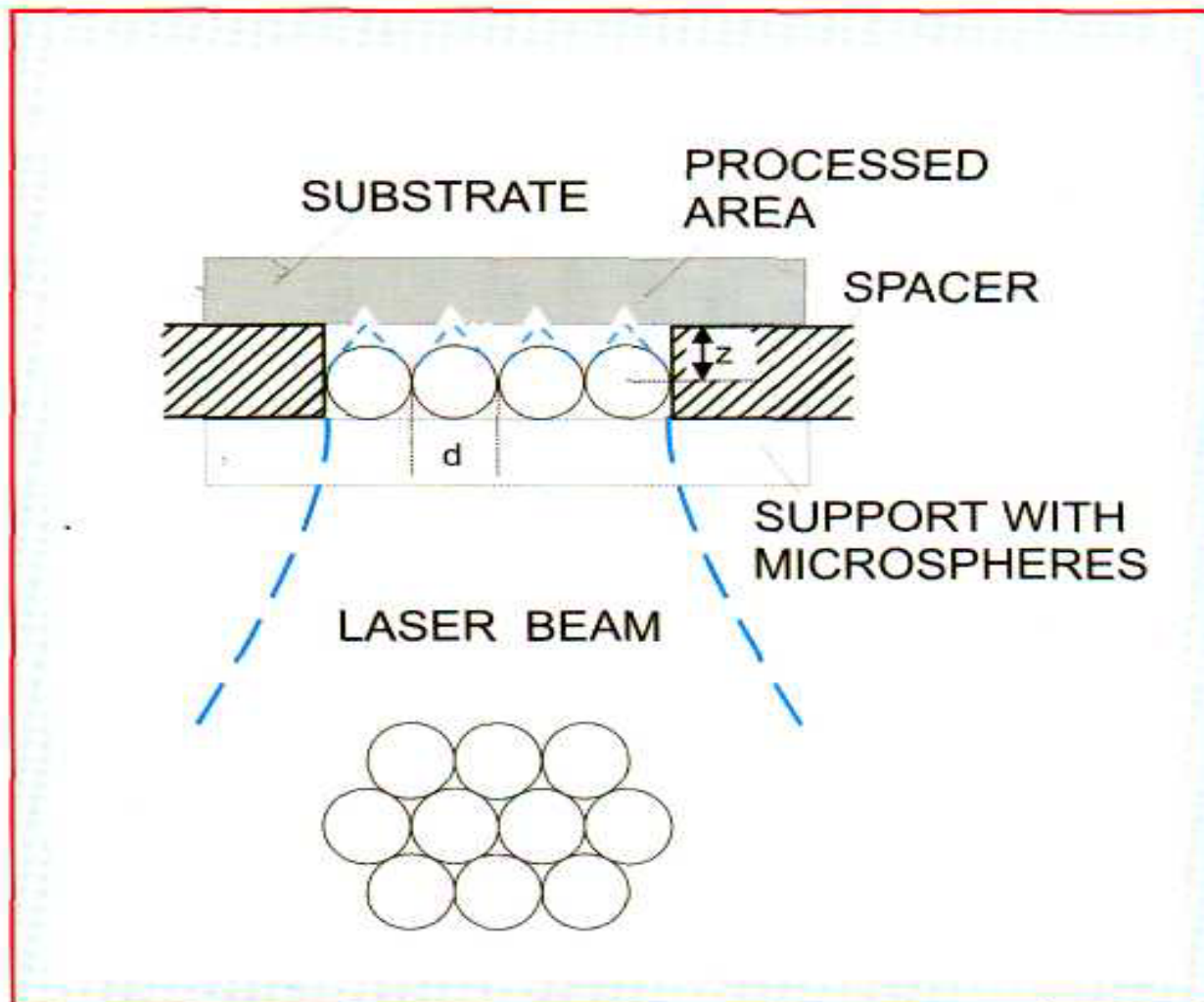


stage #2



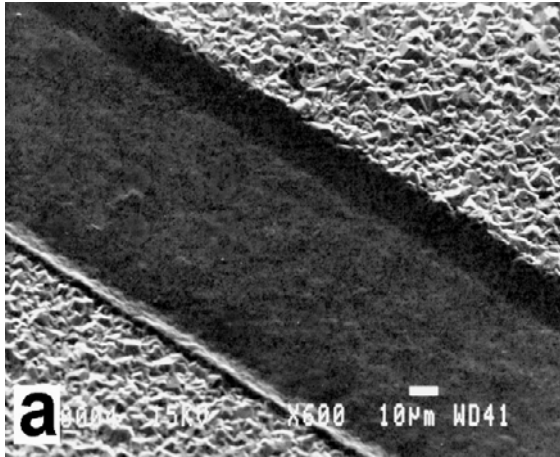
White light interferometry microscopy (NewView 5000, Zygo) image and profile of a laser-etched spot on a surface of a diamond IIa type single crystal, which was formed as a result of irradiation by  $3 \cdot 10^5$  excimer KrF laser pulses at fluence of  $15 \text{ J/cm}^2$  ( $I \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$ ).



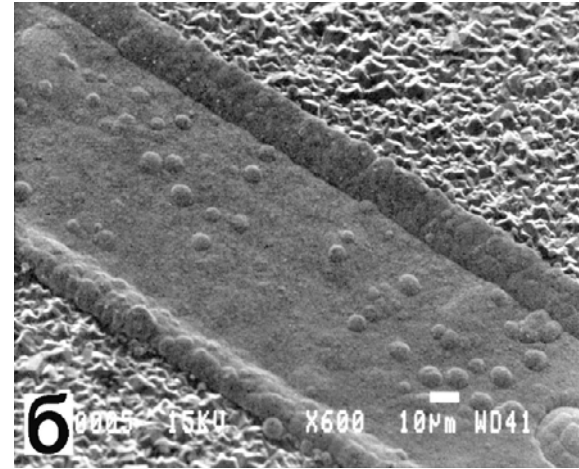


# **Bulk structuring of diamond**

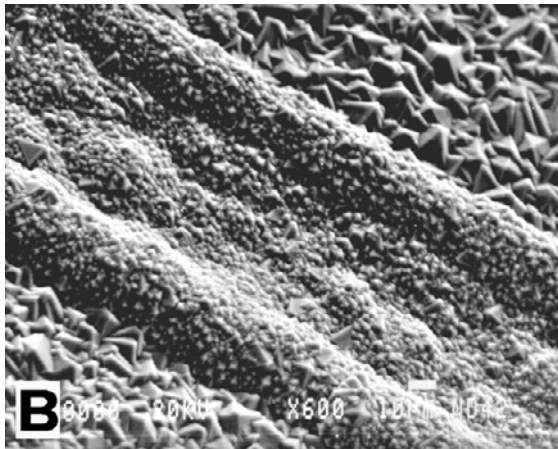
# *Metal encapsulation into diamond*



**1st stage**: activation of the diamond surface by KrF laser etching



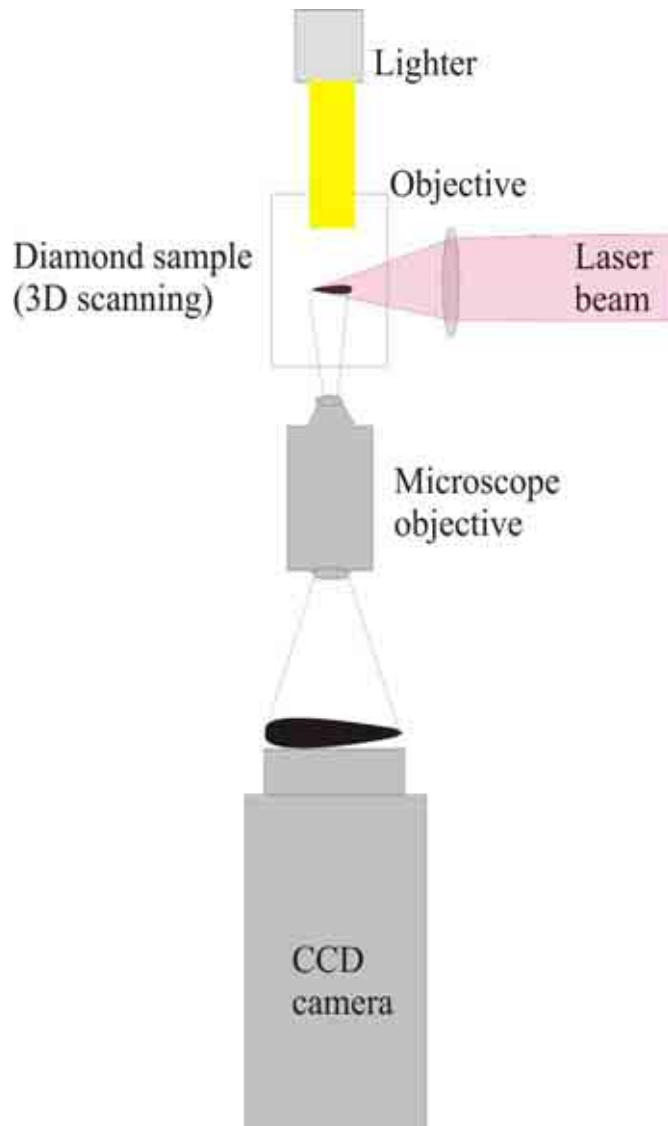
**2nd stage**: metallization of a laser-etched trench with electroless copper



**3rd stage**: encapsulation of a copper line into diamond film

*S.M. Pimenov, G.A. Shafeev, V.I. Konov, and E.N. Loubnin, "Electroless metallization of diamond films", Diamond and Related Materials, 5 (1996) 1042-1047.*

# *Bulk diamond graphitization*



## ***Material:***

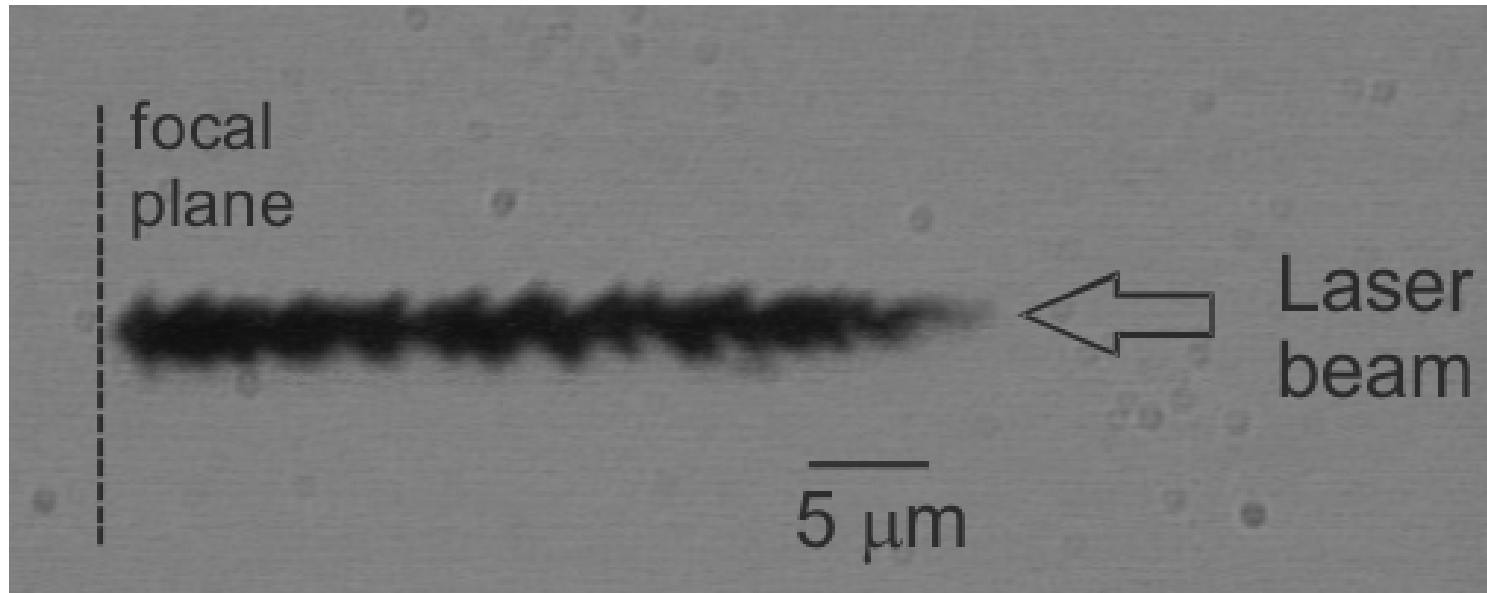
*diamond*

## ***Laser:***

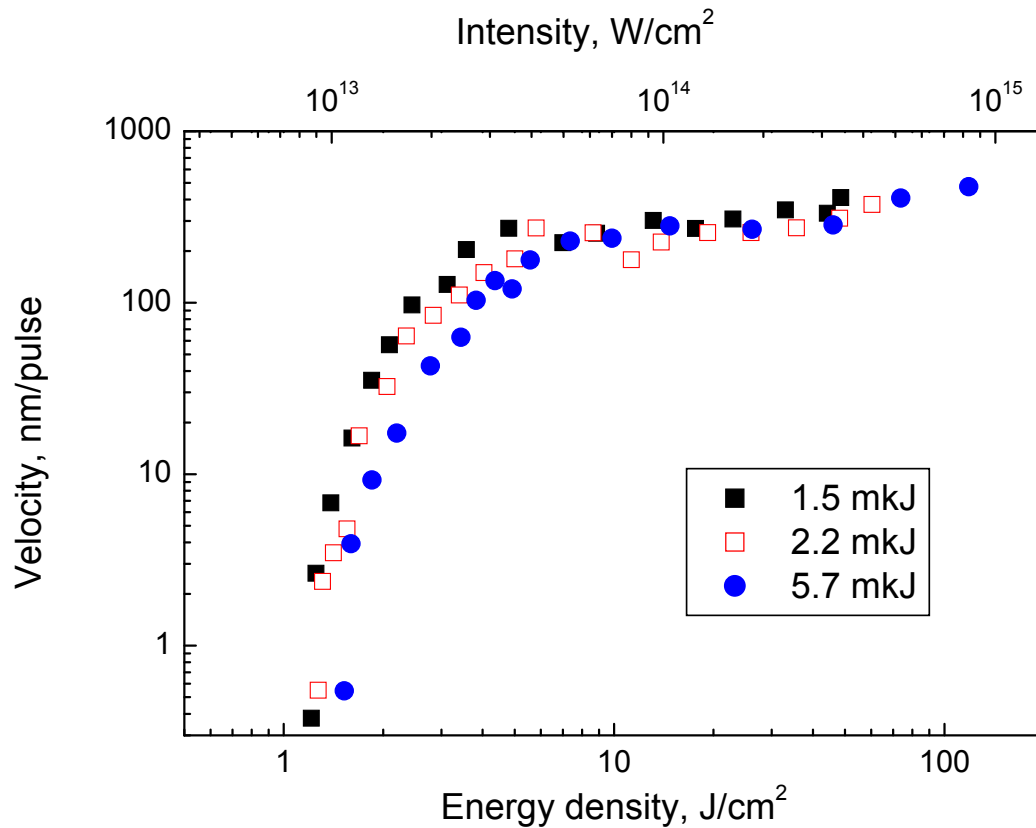
*Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110 fs & 800 nm)*

## ***Focal spot:***

*3 ÷ 3.6 μm (1/e level)*



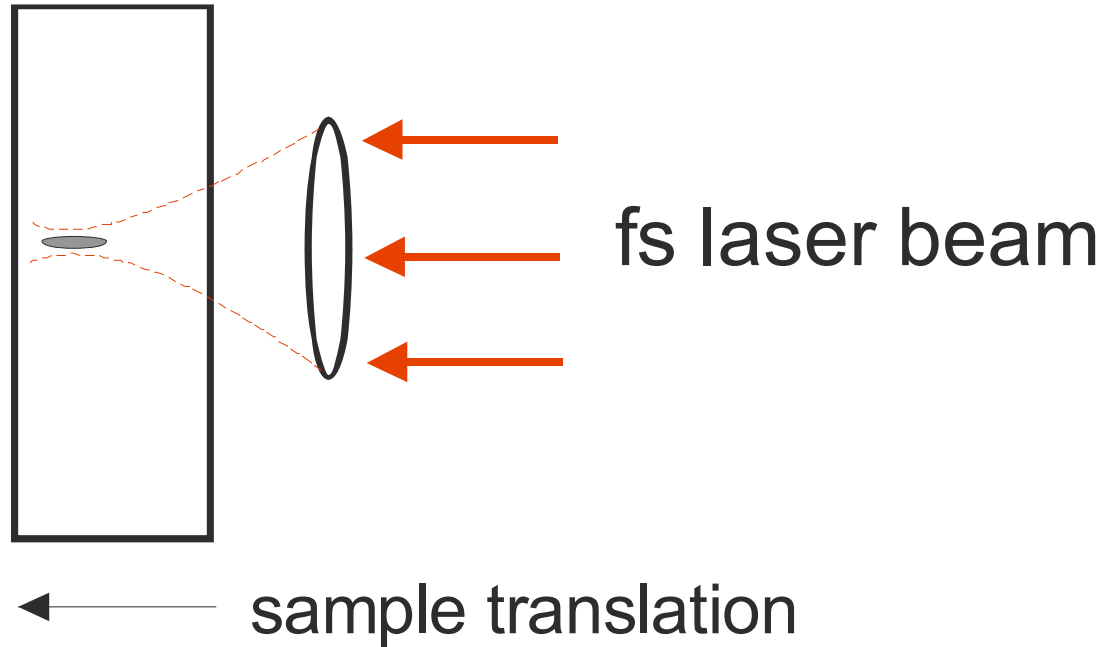
Optical image of a 'graphitic' microchannel formed in the bulk of a diamond single crystal during multipulse irradiation at the fixed focal plane position and laser pulse energy  $E = 94 \text{ nJ}$ .



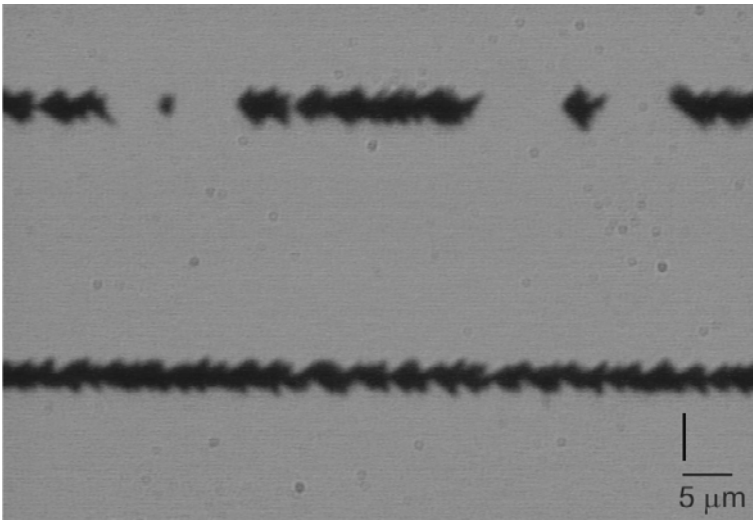
- **Graphitization wave velocity dependence on laser intensity (energy density)**

$\tau=140$  fs,  $\lambda=800$  nm

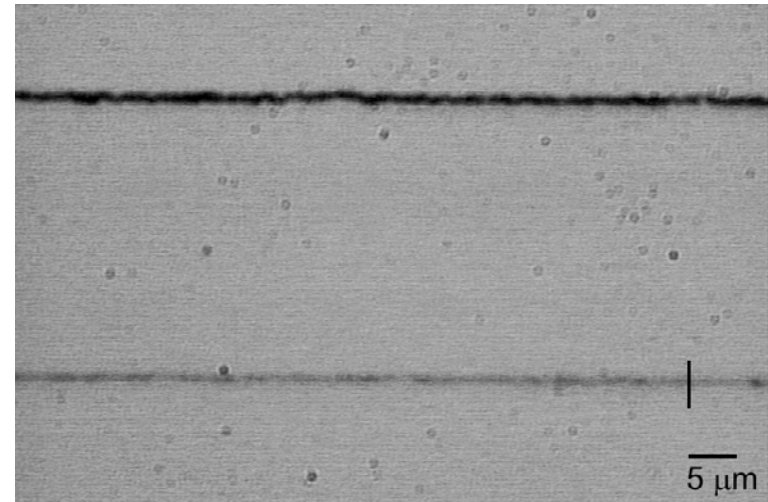
diamond sample



Schematic of femtosecond laser microstructuring in the bulk of diamond



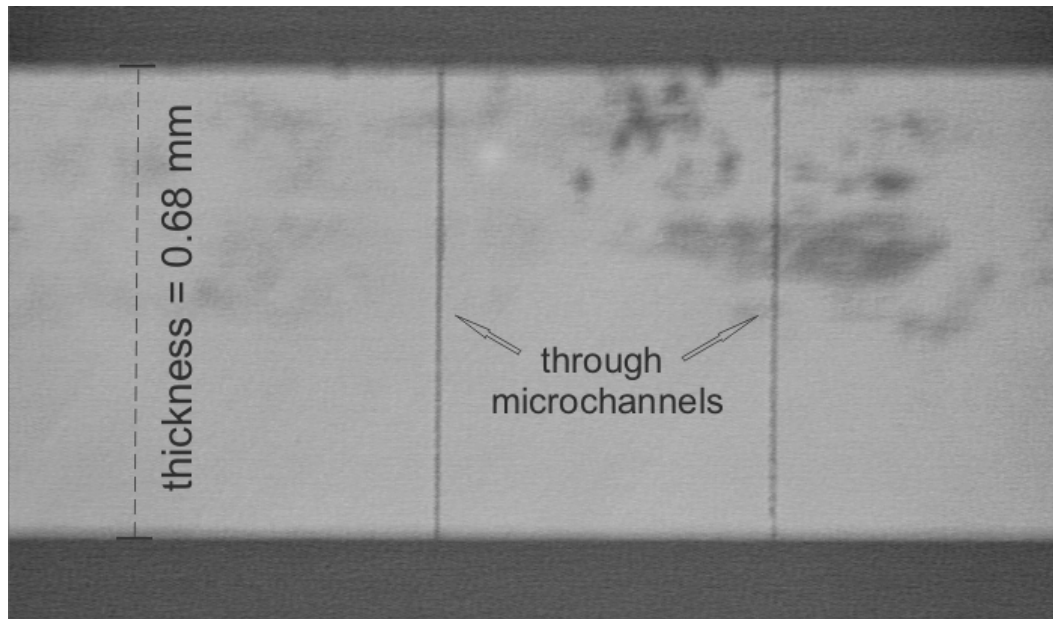
(a)



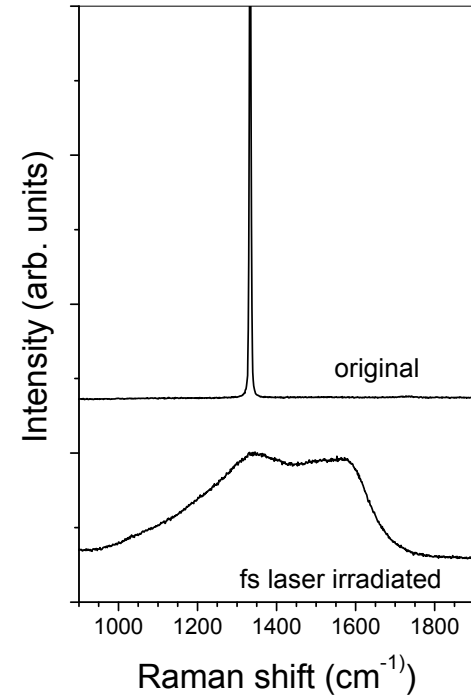
(b)

- Optical microscopy images of graphitic microchannels produced by 120 fs laser pulses in the bulk of single crystal diamond at two laser energies under different scanning beam velocities: (a)  $E_1 = 116$  nJ,  $v = 10^{-1}$  mm/sec (upper) and  $v = 10^{-2}$  mm/sec (lower), (b)  $E_2 = 35$  nJ,  $v = 10^{-3}$  mm/sec (upper) and  $v = 2 \times 10^{-4}$  mm/sec (lower); laser beam was incident from the right side.



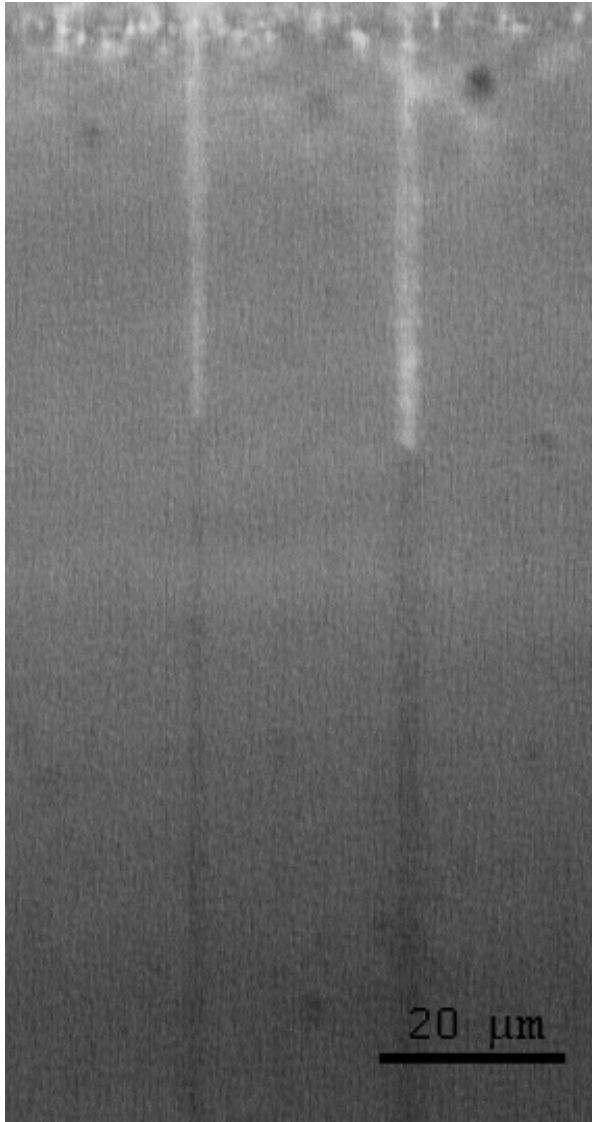


(a)



(b)

- (a) Optical microscopy image of two graphitic microchannels produced throughout the 0.68 mm thickness of a single crystal diamond plate using 120 fs laser pulses, and (b) Raman spectra of the original diamond and fs-laser-irradiated region at the top of the microchannels.



Empty microholes

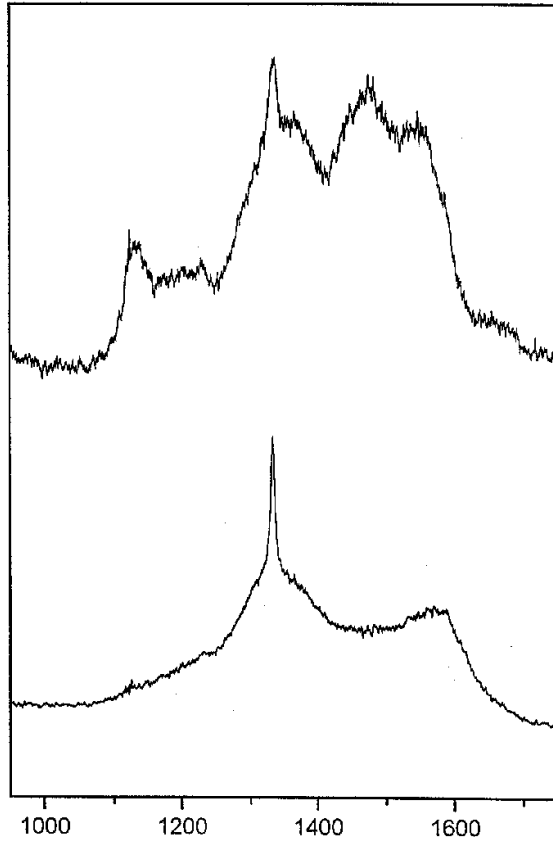
Graphitic "wires"

## II. Нанокристаллические алмазные пленки

- Толщина от 50 nm до 10 μm
- Поперечные размеры принципиально не ограничены
- Малая шероховатость поверхности (10-40 nm)
- Размер зерен от 2-5 nm до 200-300 nm
- Возможность легирования азотом в процессе роста

# Effect of deposition temperature on the film microstructure

$\lambda=514.5\text{ nm}$



**Low temperature  
(650-700 C)**

**nanocrystalline**

**microcrystalline**

**High temperature  
(1000 C)**

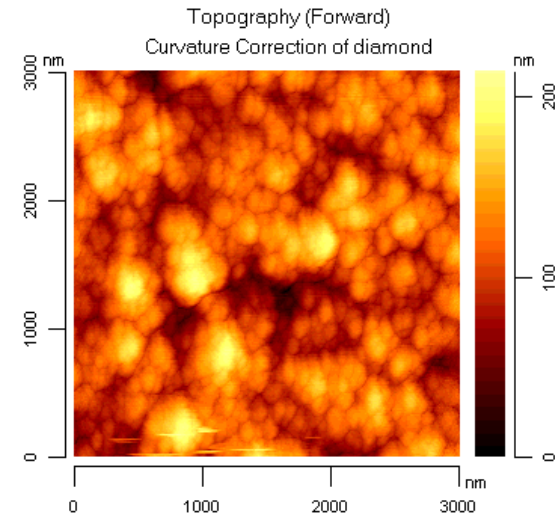
**Raman shift,  $\text{cm}^{-1}$**

1332  $\text{cm}^{-1}$  - diamond

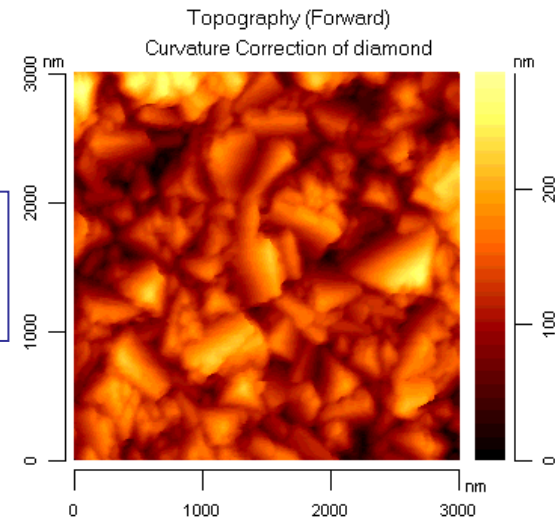
1350  $\text{cm}^{-1}$  - disordered graphite

1580  $\text{cm}^{-1}$  - graphite

1140  $\text{cm}^{-1}$  (and 1460  $\text{cm}^{-1}$ ) - polyacetylene lying in GBs [A.C.Ferrari et al., PRB 63, 121405(R), 2001]

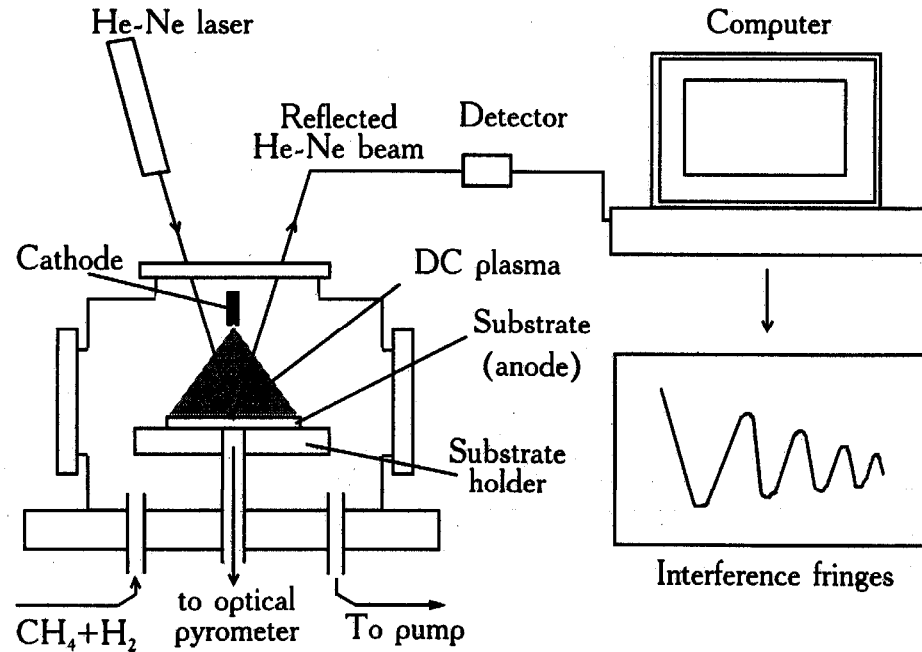


**$R_a=23.31\text{ nm}$   
 $R_{rms}=29.44\text{ nm}$**



**$R_a=34.01\text{ nm}$   
 $R_{rms}=43.02\text{ nm}$**

# DC arc plasma reactor for diamond growth



Deposition parameters:

Reaction gases: CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>

Pressure: 50-150 Torr

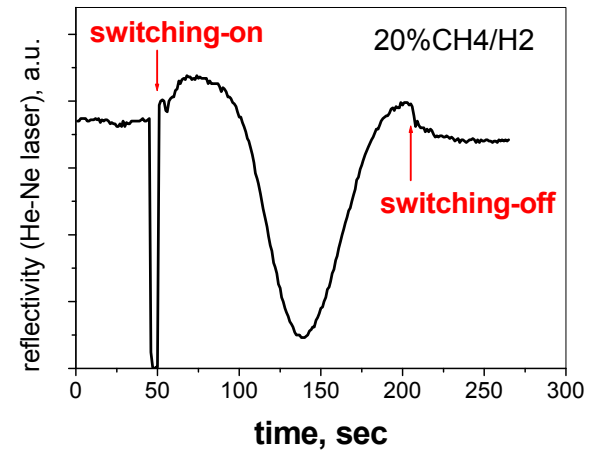
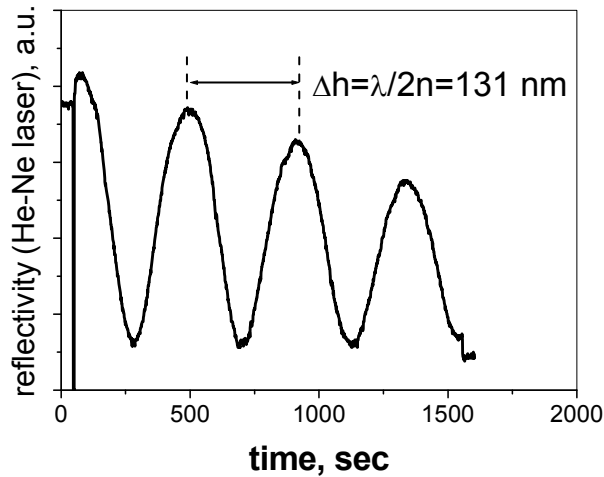
Substrate temperature: 600-1200 C

Deposition area: 1 cm<sup>2</sup>

Substrates: Si, Mo, W

### 3) In situ laser interferometry

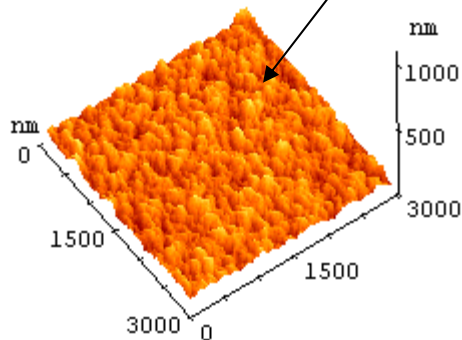
→ control of nucleation, early growth, and film thickness



Nucleation stage

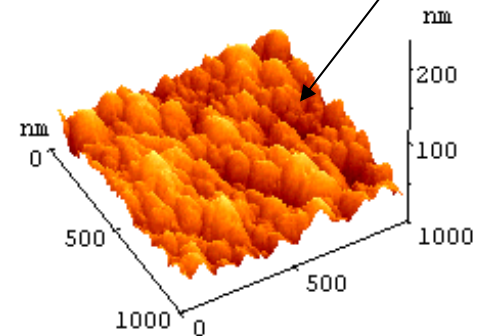
Topography (Forward)  
3D of diamond

$R_a = 14.84 \text{ nm}$   
 $R_{rms} = 18.58 \text{ nm}$   
 $R_z = 168.79 \text{ nm}$



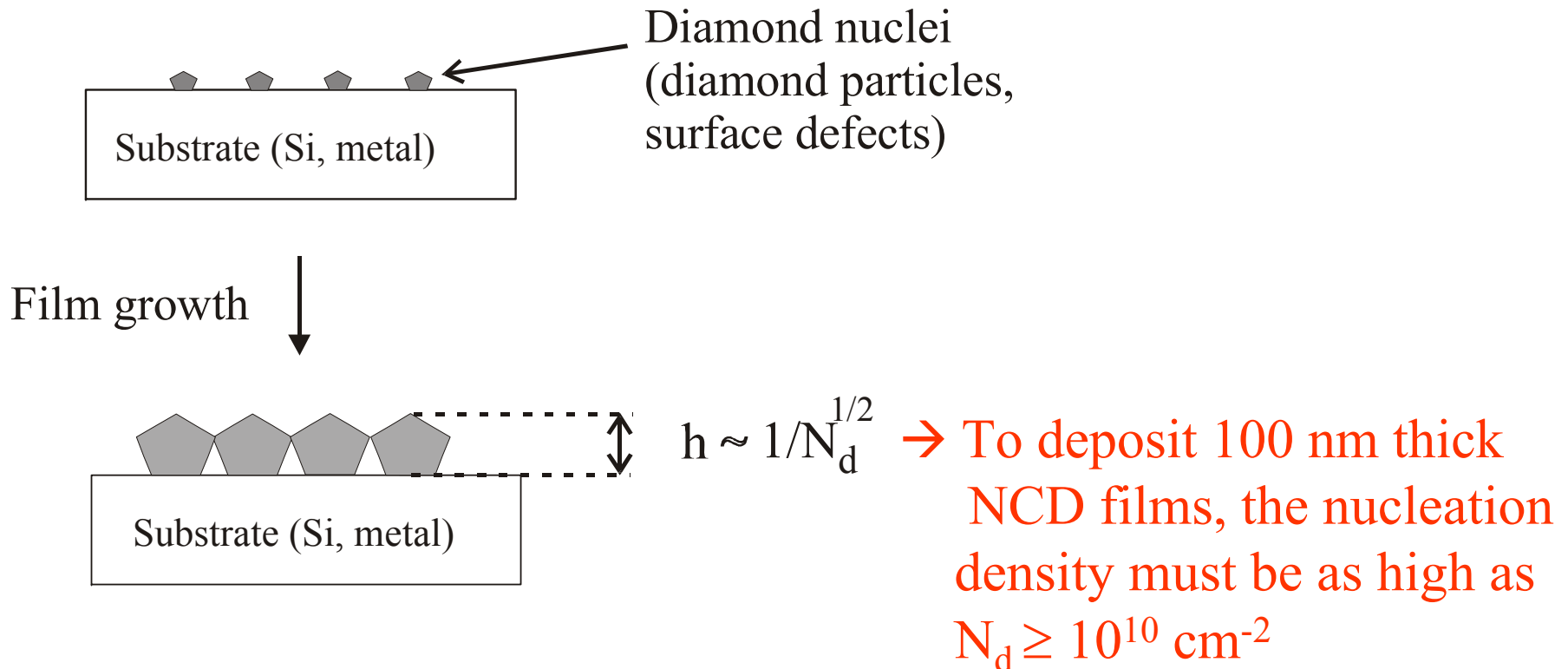
Topography (Forward)  
3D of diamond

$R_a = 7.92 \text{ nm}$   
 $R_{rms} = 10.02 \text{ nm}$   
 $R_z = 71.29 \text{ nm}$



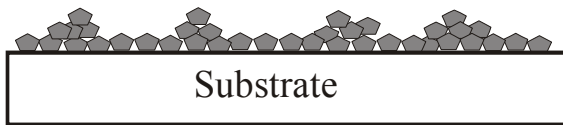
# Deposition of ultrathin NCD films from CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> gas mixtures

- 1) Enhancement of the nucleation density ( $N_d$ )  
→ Ultrasonic treatment with diamond nanoparticles of 5 nm size

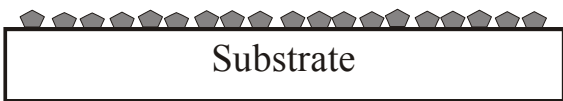


## 2) KrF laser irradiation of the seeded substrates → laser-assisted disintegration of the coalesced nanoparticles

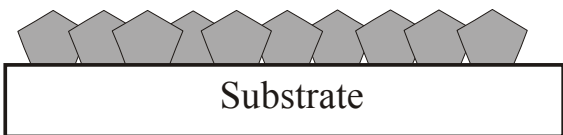
Ultrasonic treatment of substrates with diamond nanoparticles (5-20 nm)



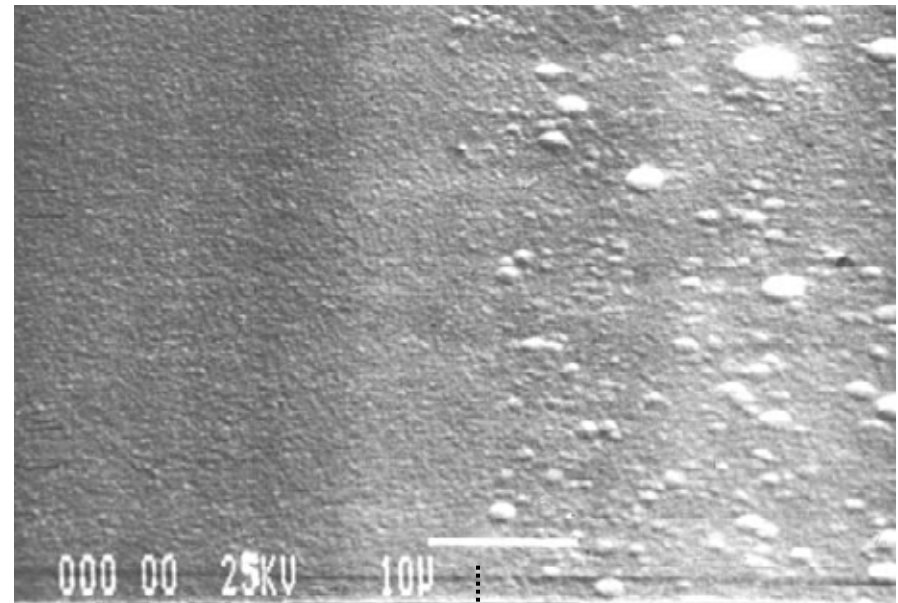
↓ UV laser irradiation of seeded substrates



↓ Film growth



Laser smoothing of the surface of 2  $\mu\text{m}$  thick NCD film



laser-irradiated      unirradiated

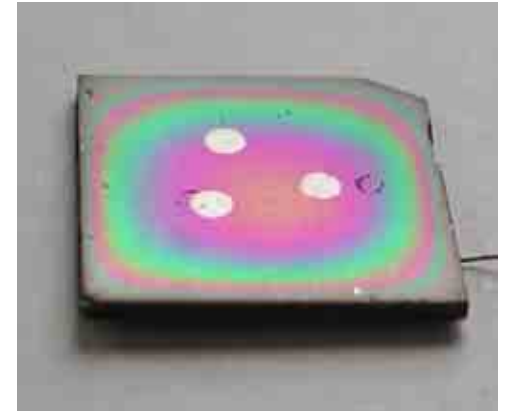
KrF laser,  $\lambda=248$  nm,  $\tau=15$  ns  
 $E=100\text{-}200$  mJ/cm<sup>2</sup>,  $N=50\text{-}100$



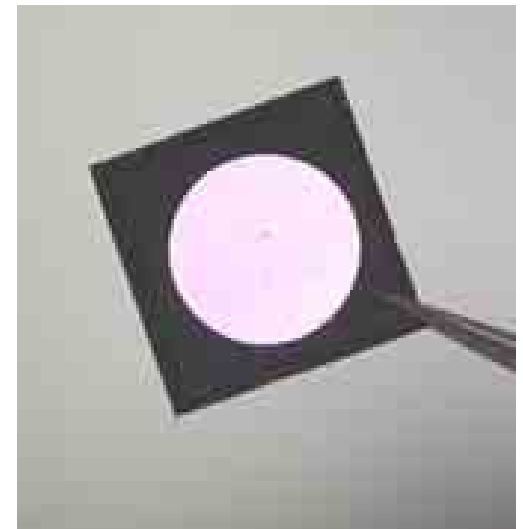
# *NCD films grown from CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> dc arc plasmas*

## Characterization

- ✓ AFM
- ✓ SEM
- ✓ Raman spectroscopy
- ✓ Optical transmission spectroscopy
- ✓ Spectroscopic ellipsometry



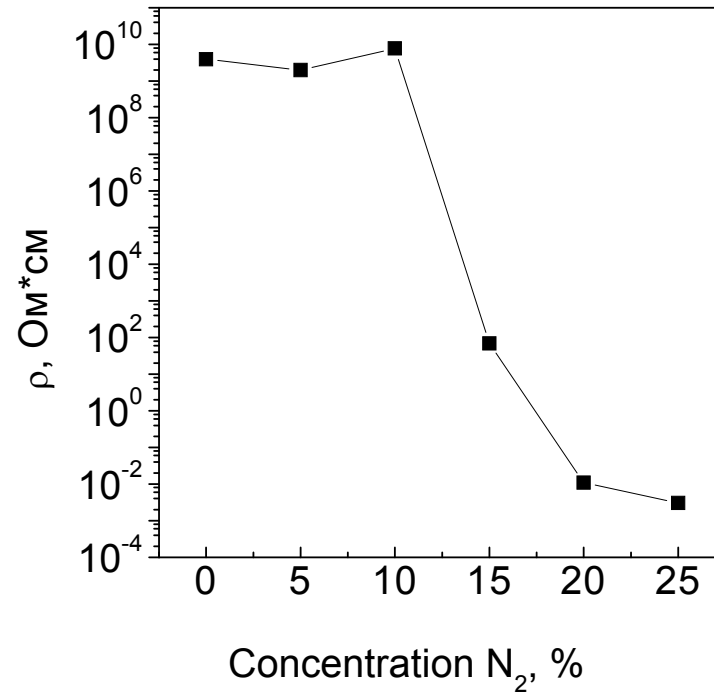
NCD film (with metal electrodes)



diamond membrane

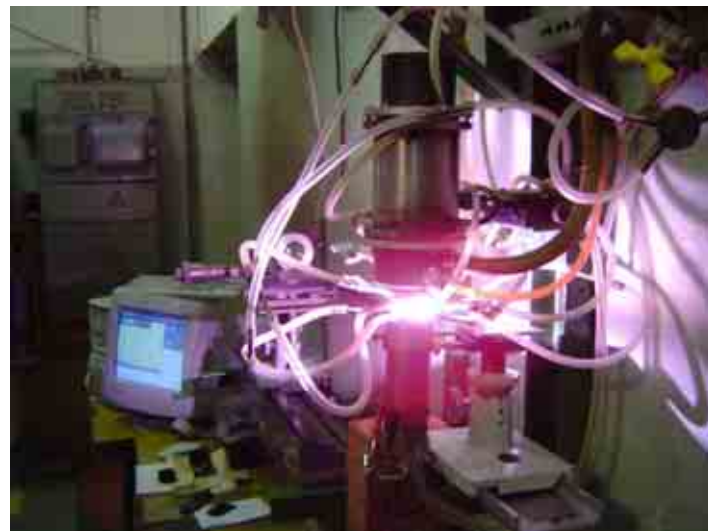
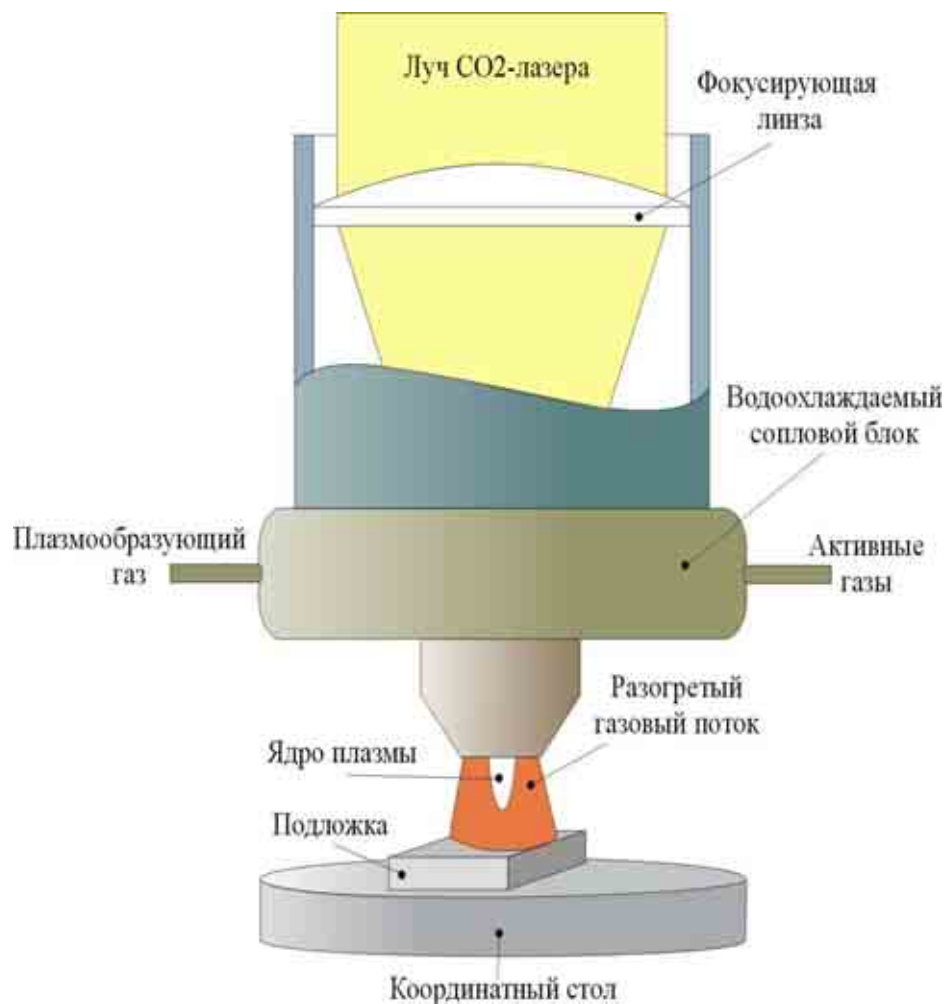
# Electrical resistivity of N-doped UNCD

## influence N<sub>2</sub> concentration in feed gas



- N<sub>2</sub> doping results in 12 orders of magnitude resistivity decrease, down to 10<sup>-2</sup> Ohm\*cm.
- Interesting for electrochemical applications (superstable electrodes for water cleaning, sensors...)

# Принципиальная схема лазерного плазмотрона для бескамерного синтеза алмазных пленок



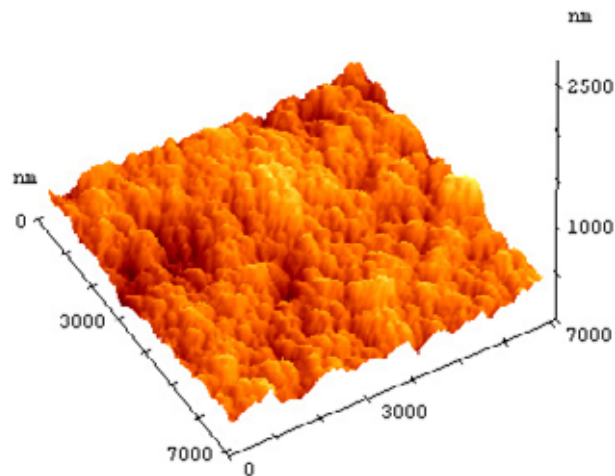
# Diamond deposition in open air (experimental conditions)

CW CO <sub>2</sub> laser power	- 5 kW
gas mixture	-Ar:H <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub>
flow rate	-9 l/min
distance between the gas nozzle and the substrate	- 3-15 mm
stationary deposition area	- 2 cm <sup>2</sup>
scanning velocity	- 40 mm/s

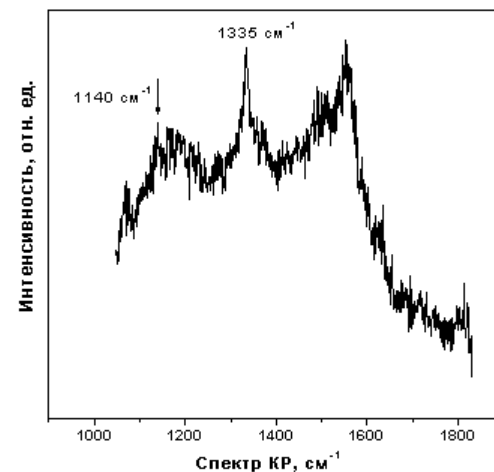
**Photograph of the stationary optical discharge plasma in Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixture (P = 1 atm)**



# Синтез алмазных пленок при сканировании подложки относительно плазменной струи

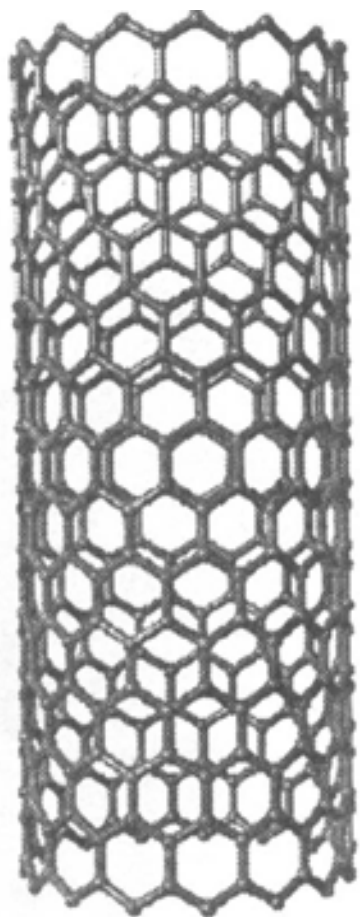


**Рельеф поверхности нанокристаллической алмазной пленки, снятый на атомно-силовом микроскопе. Размер кадра 7x7 мкм. Размер алмазных кристаллов около 200 нм, шероховатость пленки  $R_a = 50$  нм.**

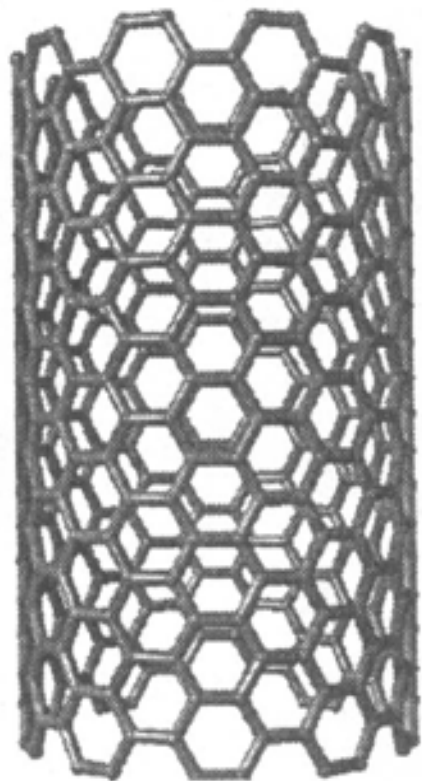


# **III. Одностенные углеродные нанотрубки**

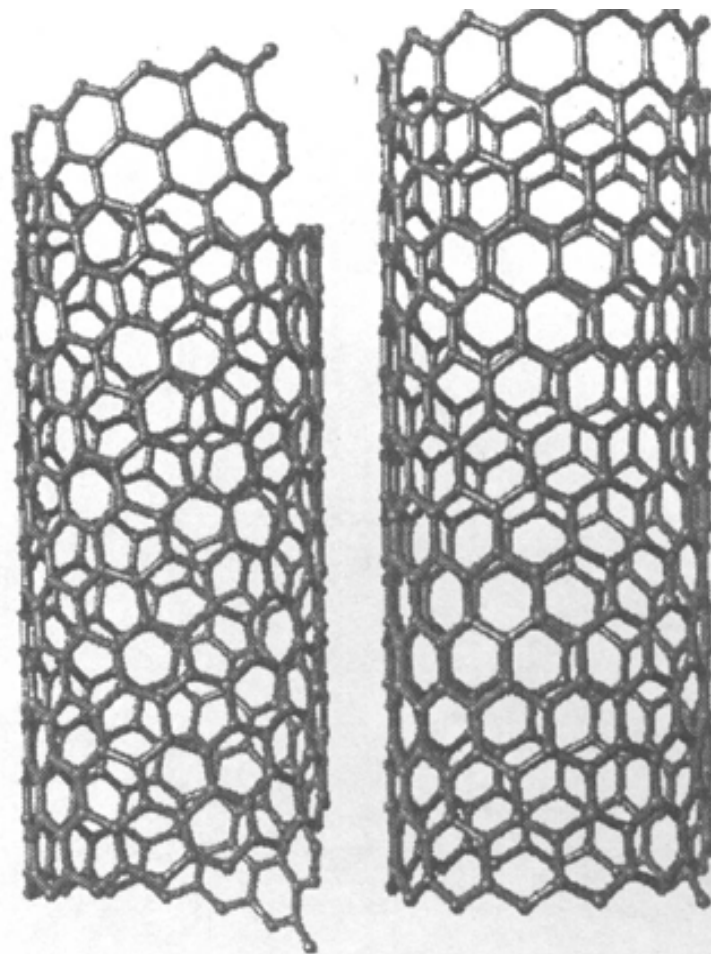
## Одностенные углеродные нанотрубки(ОУН)



**“ЗИГЗАГ”**



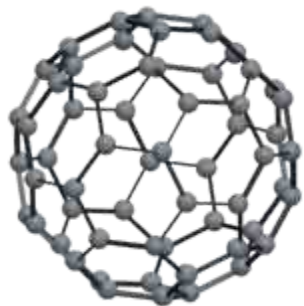
**“КРЕСЛО”**



**Нанотрубки с различной  
СПИРАЛЬНОСТЬЮ**



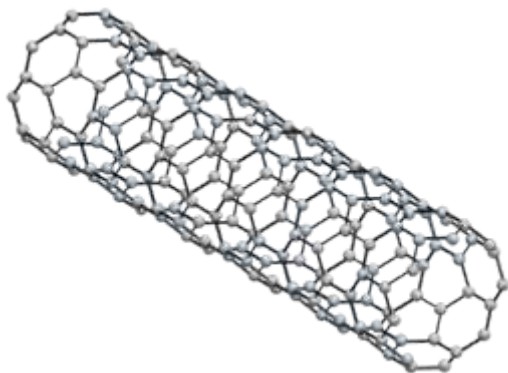
0d



## Фуллерены

*Robert F. Curl  
Harold W. Kroto  
Richard E Smalley  
1985  
Nobel prize 1996*

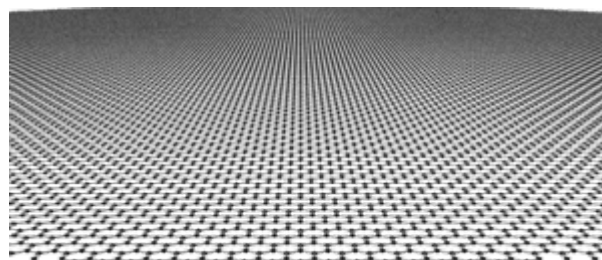
1d



## Углеродные Нанотрубки

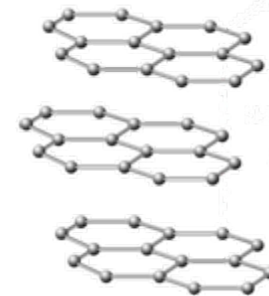
*Multi-wall 1991  
Single-wall 1993*

2d



## Графен

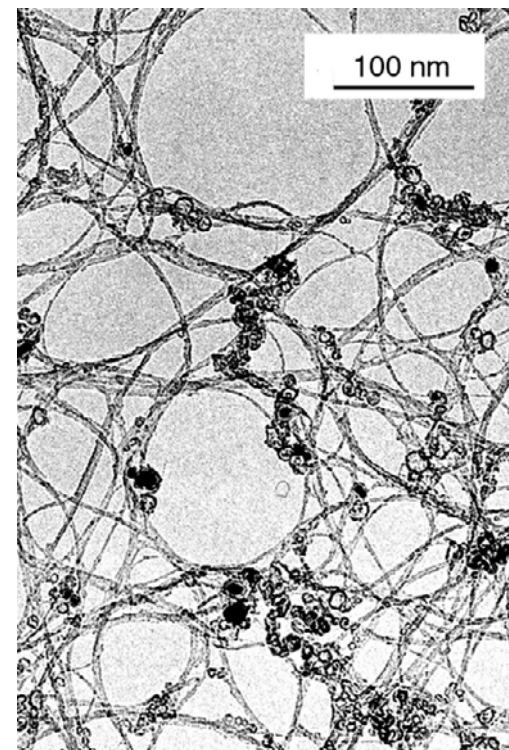
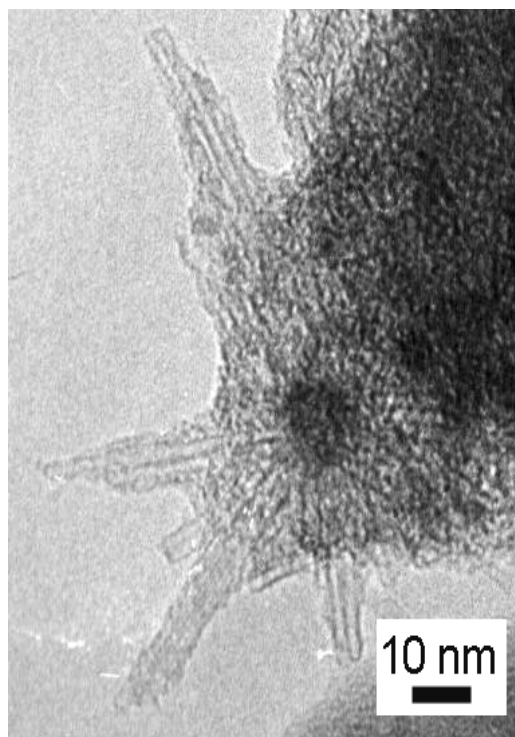
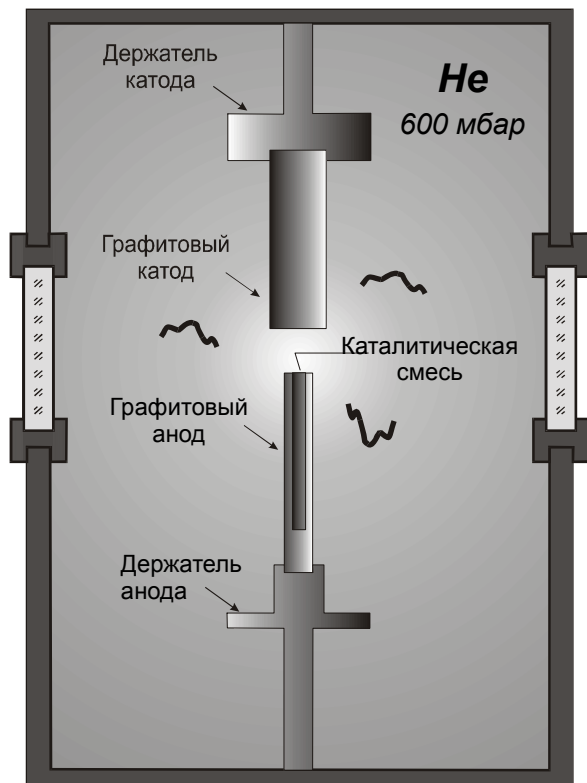
3d

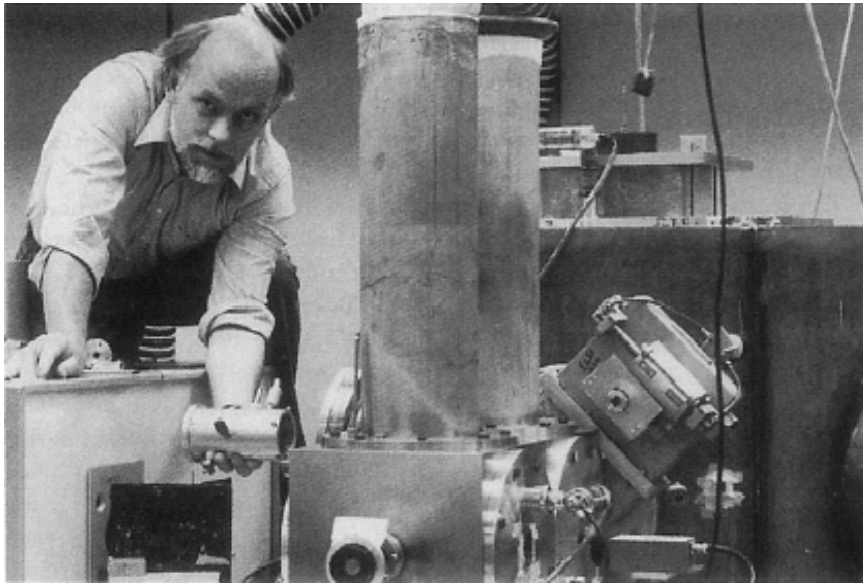


## Графит

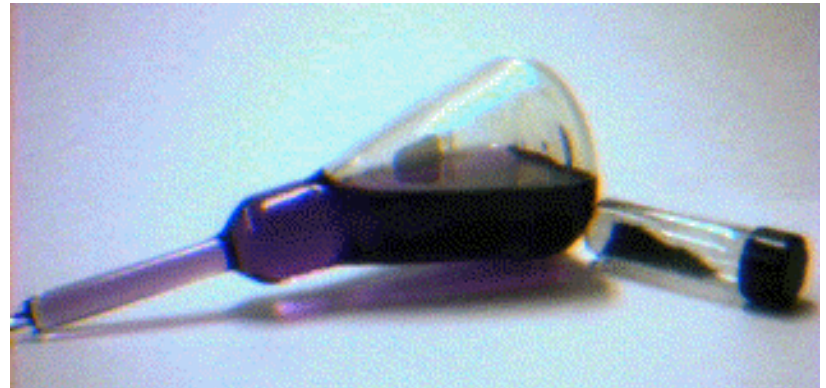
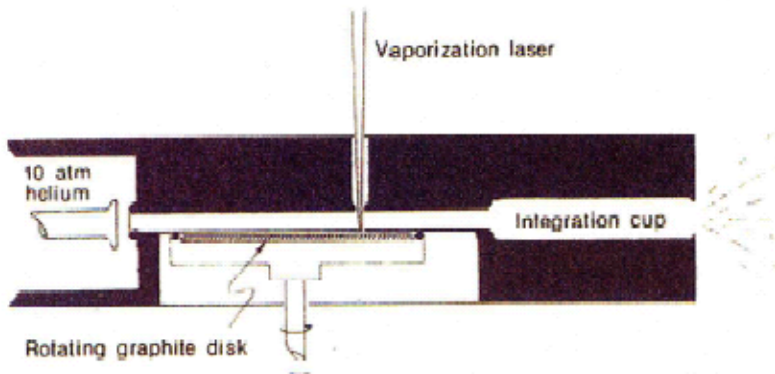
*1564  
Manchester*

# Схема установки по дуговому синтезу ОУН и примеры первичного синтезированного материала



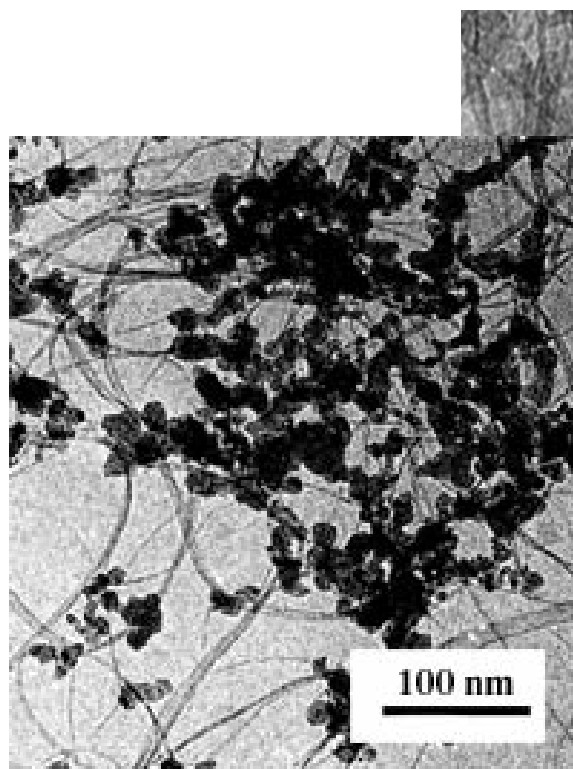


Первая  
установка по  
синтезу  
фуллеренов  
методом  
лазерной  
абляции

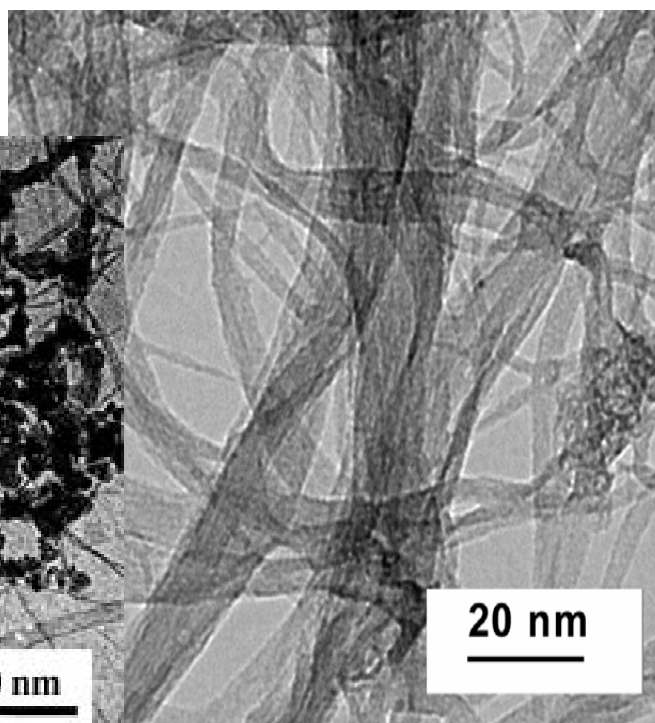


*Nature* 318 (1985) 162

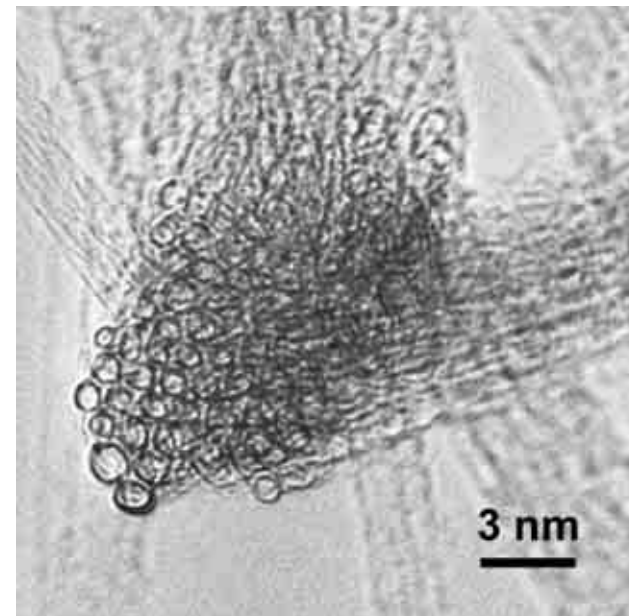
# Очистка одностенных углеродных нанотрубок



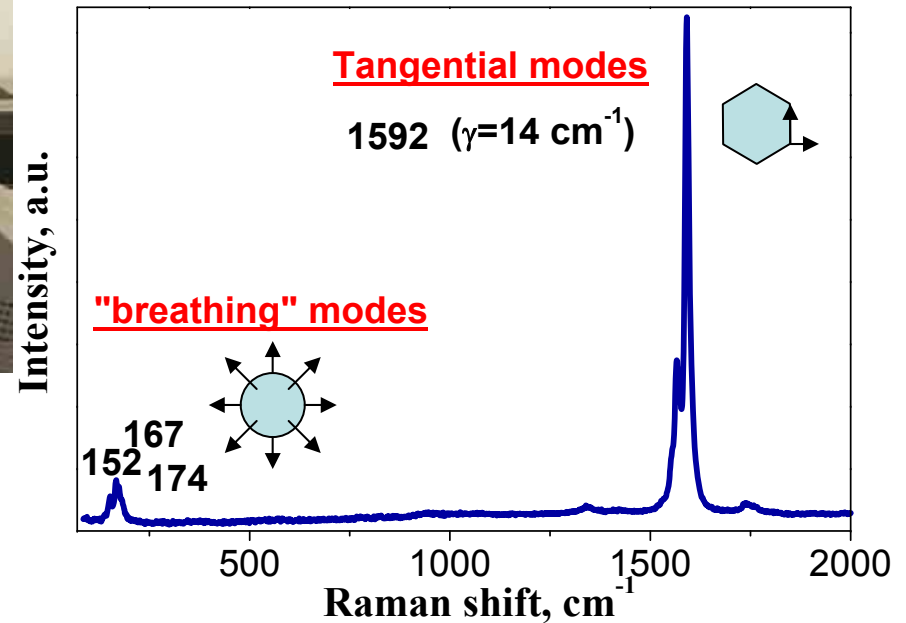
Исходная сажа



После химической очистки



# ВКР измерения параметров одностенных углеродных нанотрубок





# *Проблема*

Создать новый оптический материал на основе одностенных углеродных нанотрубок

# *Два подхода к решению проблемы*

- Высокопроизводительный синтез одностенных углеродных нанотрубок с последующей очисткой полученного материала от сажи и частиц металлического катализатора; выделение нанотрубок из пучков, их селекция по свойствам (например, по типу проводимости); использование нанотрубок для создания покрытий и объемных структур.
- Получение на подложках пленок из одностенных нанотрубок методом газофазного пиролиза.

# Метод очистки нанотрубок, основанный на ультразвуковой обработке в растворе сурфактанта с последующим ультрацентрифугированием



Гомогенные водные суспензии  
одностенных углеродных нанотрубок



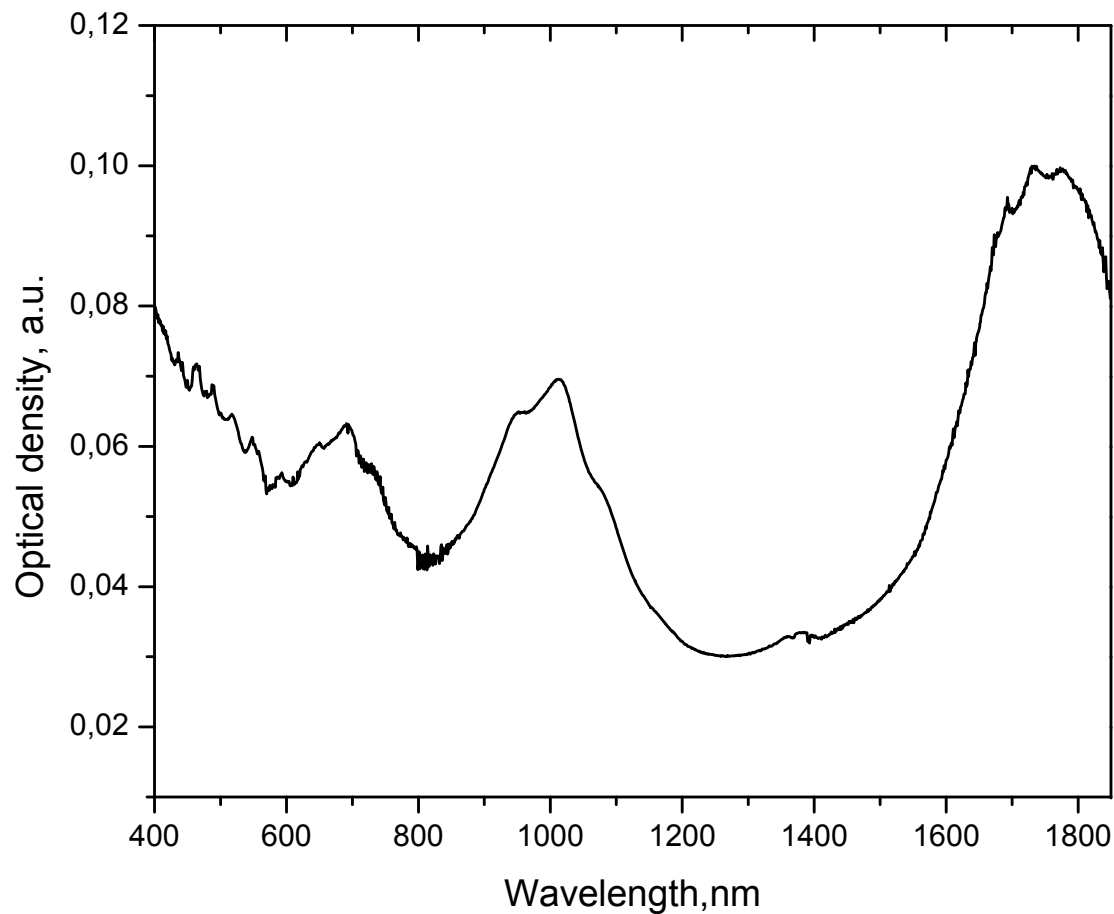
Ультразвуковая  
обработка

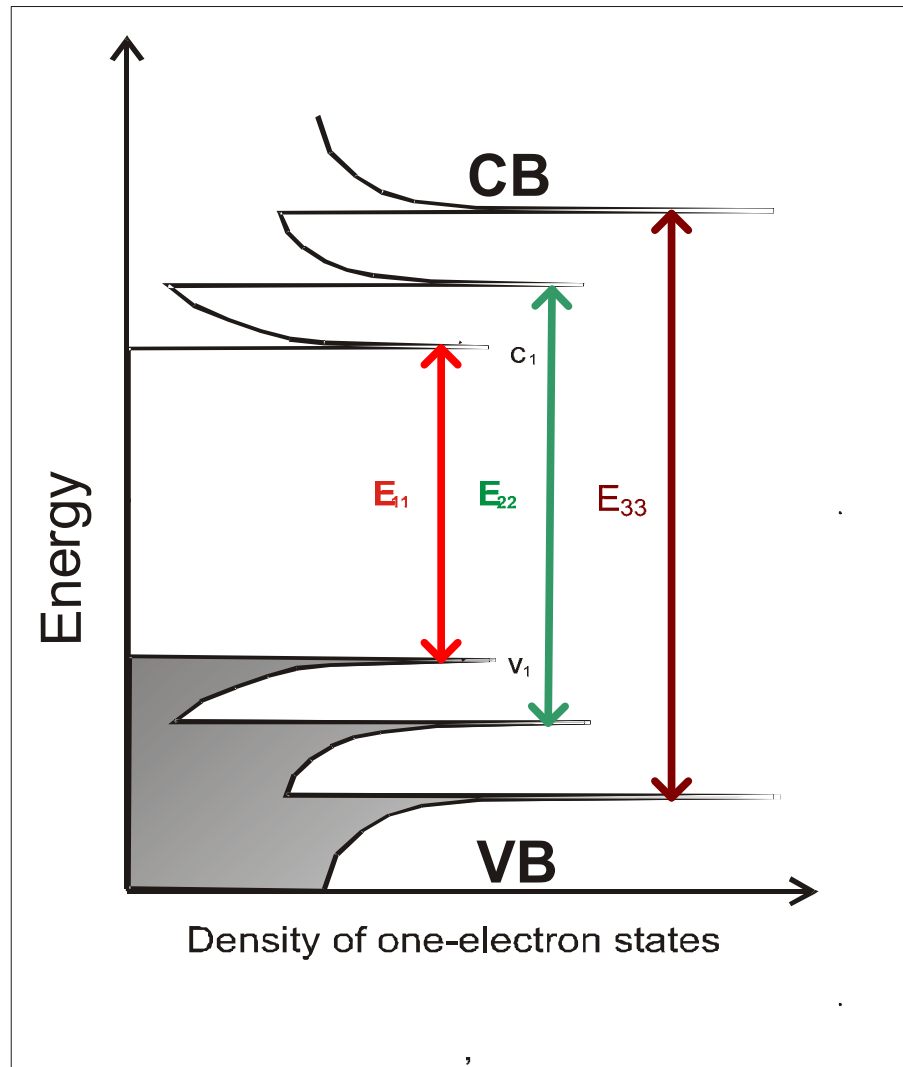


Ультрацентрифуга  
(более 100 000 g)



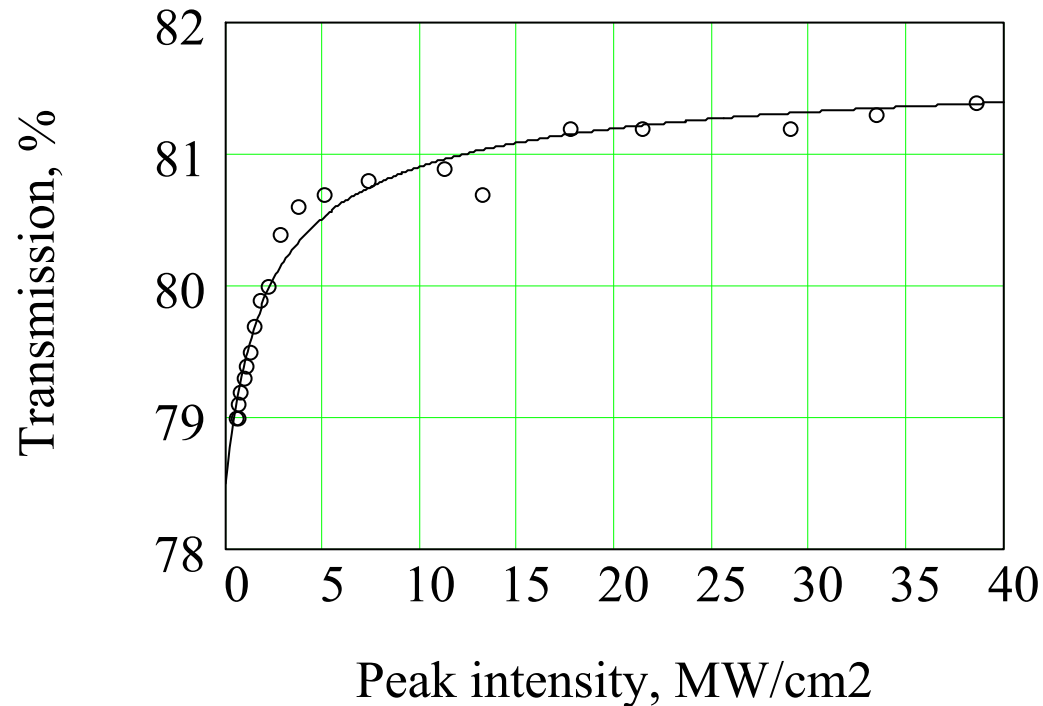
# Спектр оптического поглощения водной суспензии одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных дуговым методом





Энергетическая схема оптических переходов в полупроводниковой углеродной нанотрубке

# Нелинейное пропускание ОУН суспензии в $D_2O$



N.N. Il'ichev, E.D. Obraztsova, S.V. Garnov, S.E. Mosaleva , *Quantum Electronics* 34 (2004) 572

For different wavelengths the “saturation depth” varies from **2.5** to **8%**

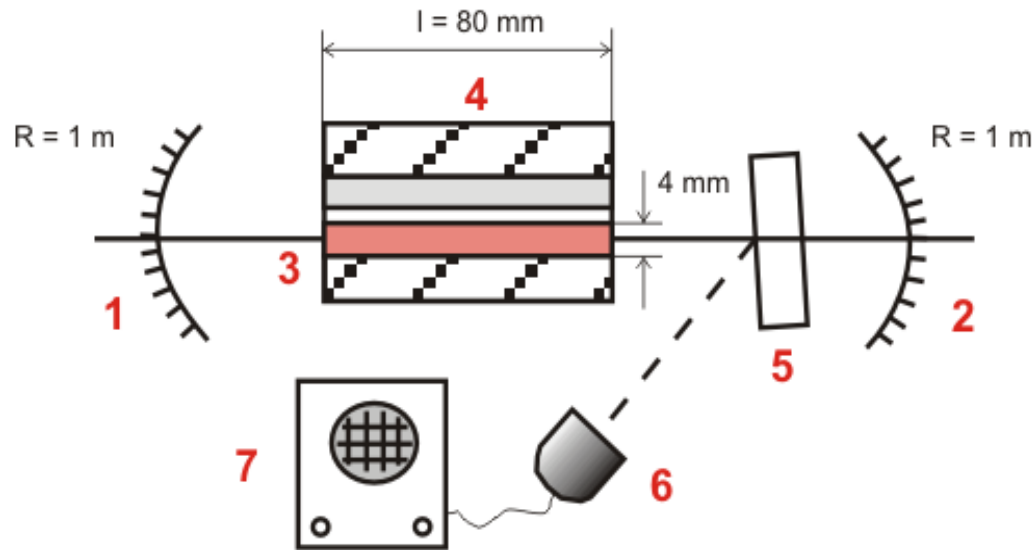


## Полимерные пленки с гомогенно распределенными одностенными углеродными нанотрубками

- концентрация ОУН 0,01-0,02%
- простая интеграция в лазерные системы
- широкий спектральный диапазон (0.9 – 2.0  $\mu\text{m}$ )
- высокая лучевая стойкость



# Синхронизация мод твердотельных лазеров с помощью насыщающихся поглотителей на базе ОУН



ОУН суспензии

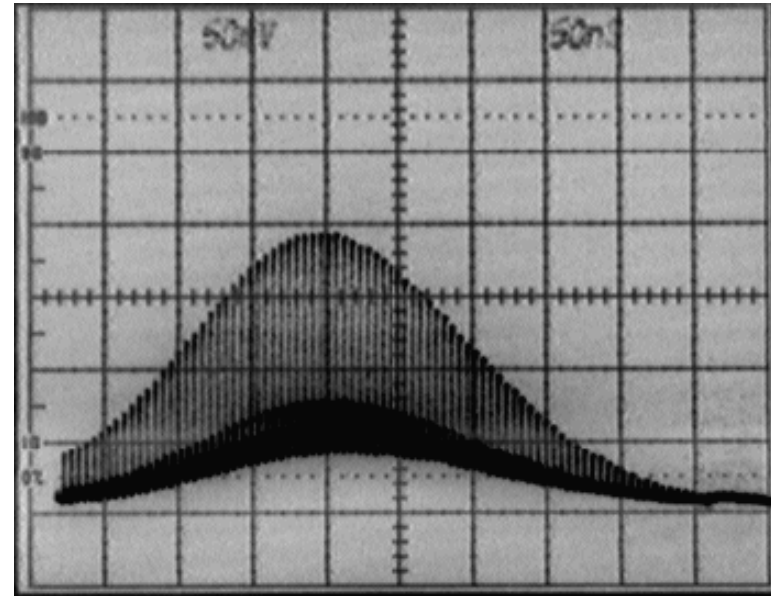
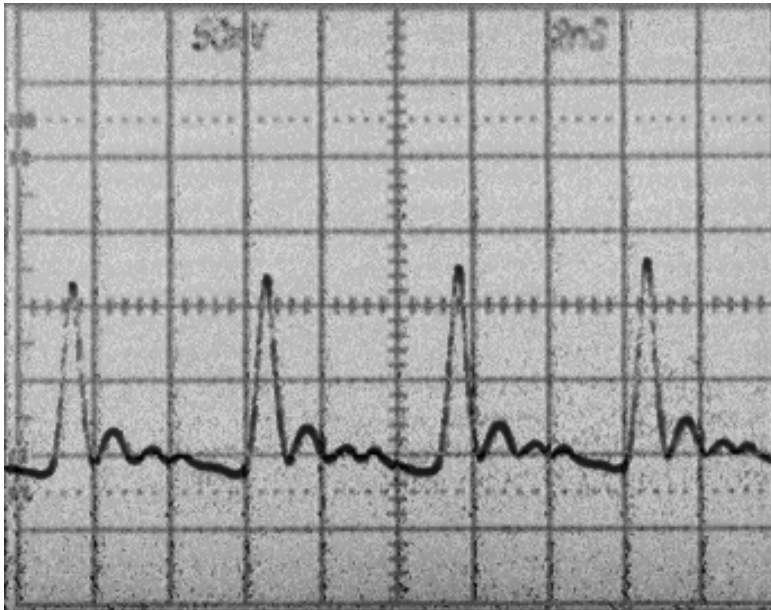


ОУН композиты



- 1,2- зеркала
- 3 - лазерный кристалл
- 4 - модуль ламповой накачки
- 5 - ОУН-элемент
- 6- фотодиод 7- осциллограф

# Mode-Locking in $\text{Er}^{3+}$ -Glass Laser ( $\lambda=1.54 \mu\text{m}$ )



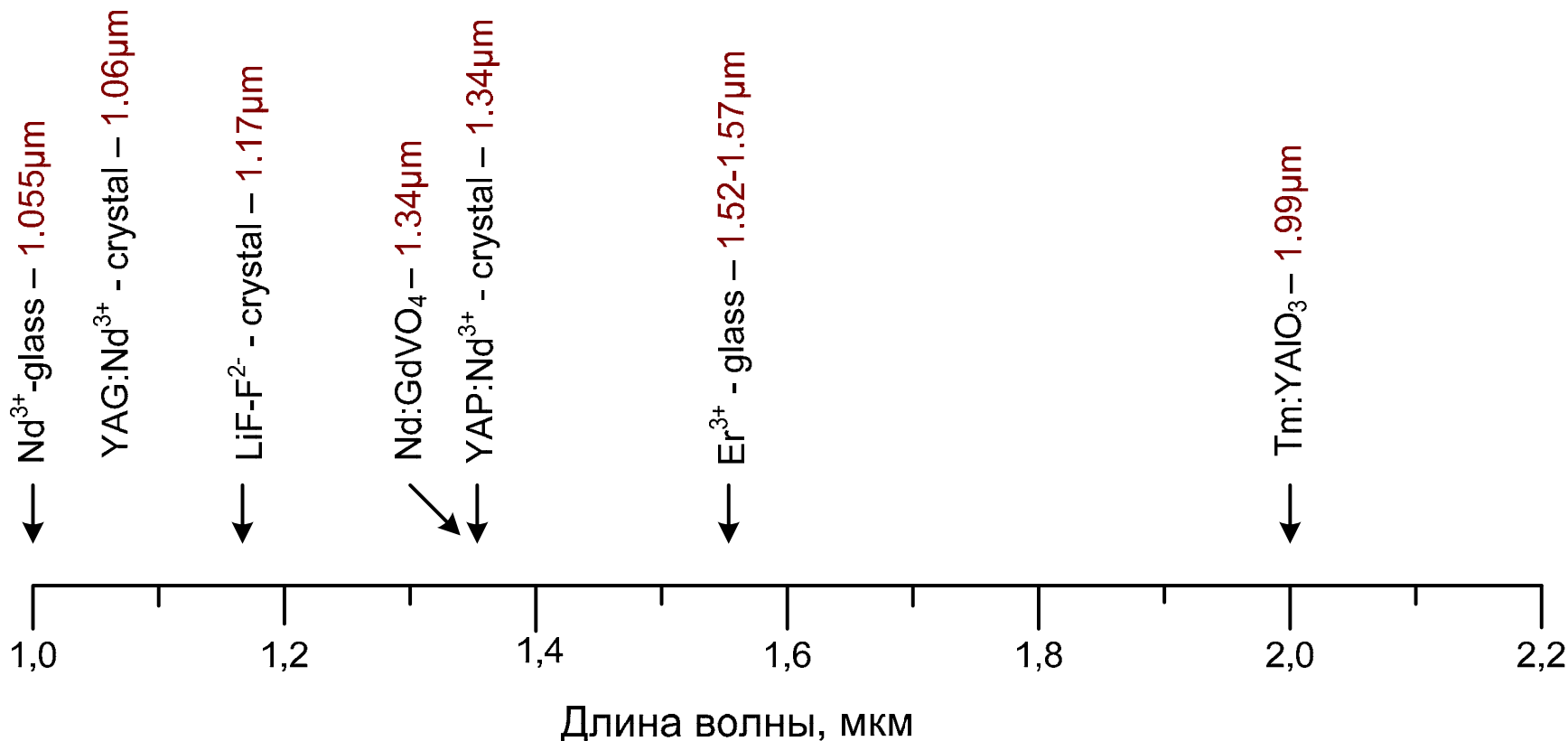
N.N. Il'ichev, E.D. Obraztsova, S.V. Garnov, S.E. Mosaleva

**“1.54  $\mu\text{m}$  nonlinear transmission of single-wall carbon nanotube suspension in  $\text{D}_2\text{O}$ ; realization of self-mode-locking regime in  $\text{Er}^{3+}$ -glass laser with nanotube-based Q-switcher”,**

*Quantum Electronics* 34 (2004) 572.

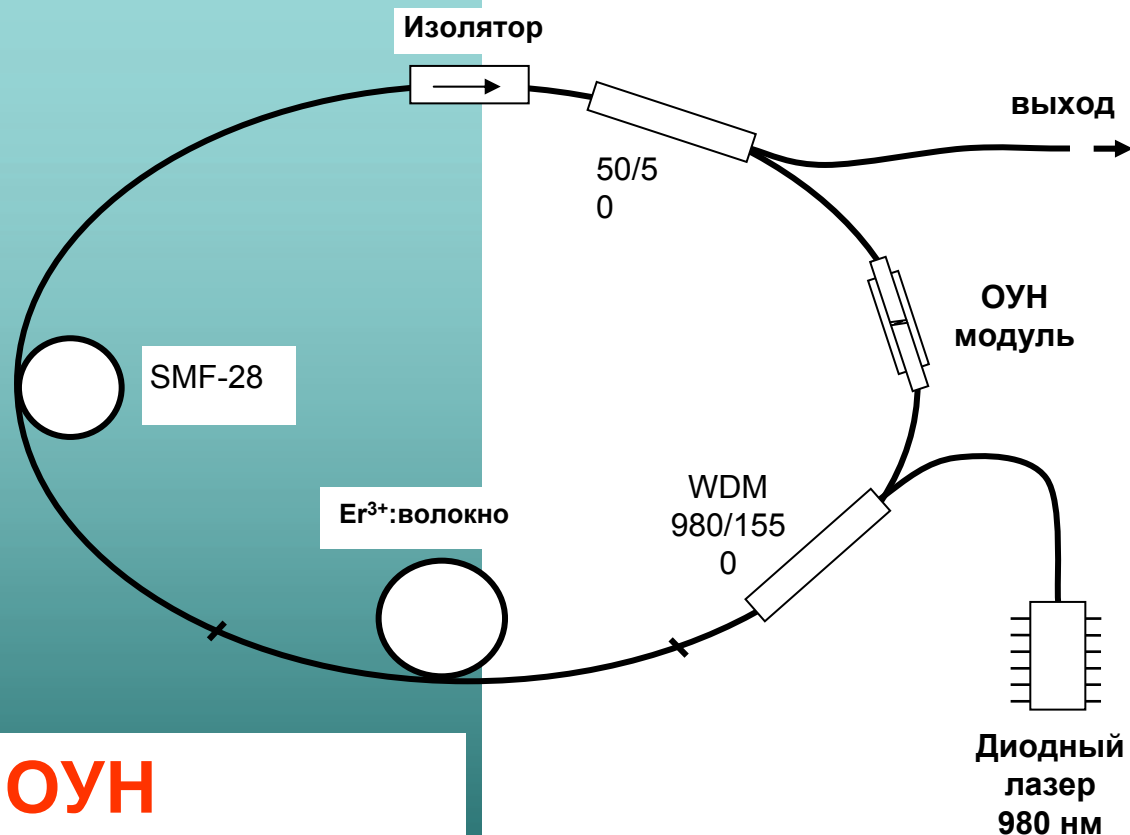
Начиная с 2004 года

С помощью насыщающихся поглотителей на основе одностенных углеродных нанотрубок удалось реализовать режим синхронизации мод с генерацией мощных пикосекундных импульсов на целой гамме твердотельных лазеров:

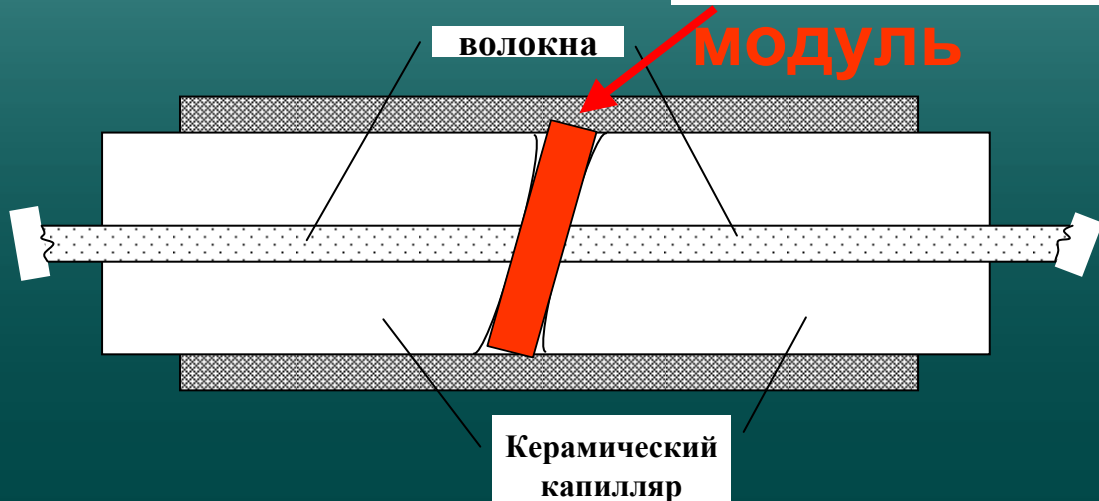


**Схема  $Er^{3+}$ - волоконного лазера с кольцевым резонатором**

**с насыщающимся поглотителем в виде полимерной пленки с диспергированными одностенными углеродными нанотрубками (ОУН)**



**ОУН модуль**

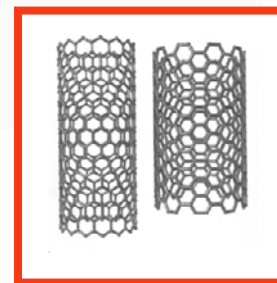
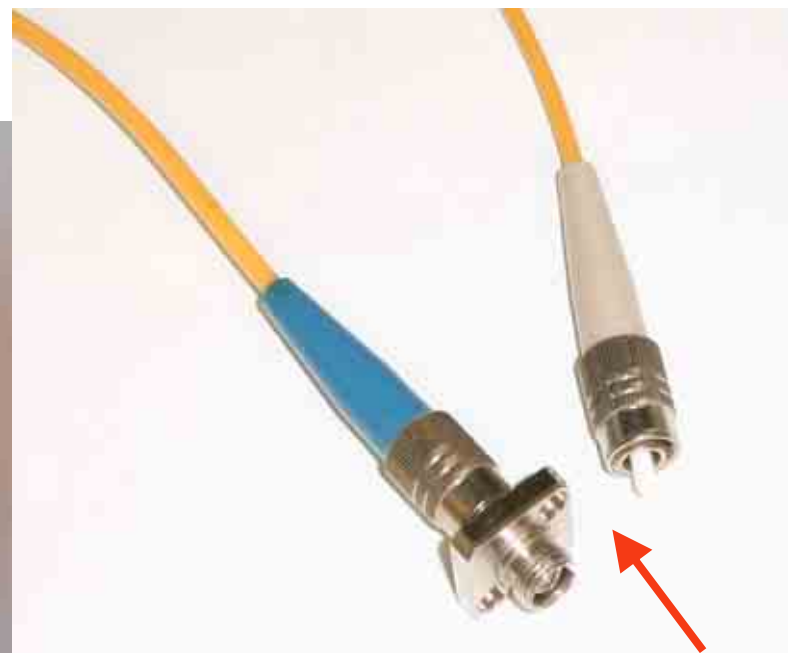
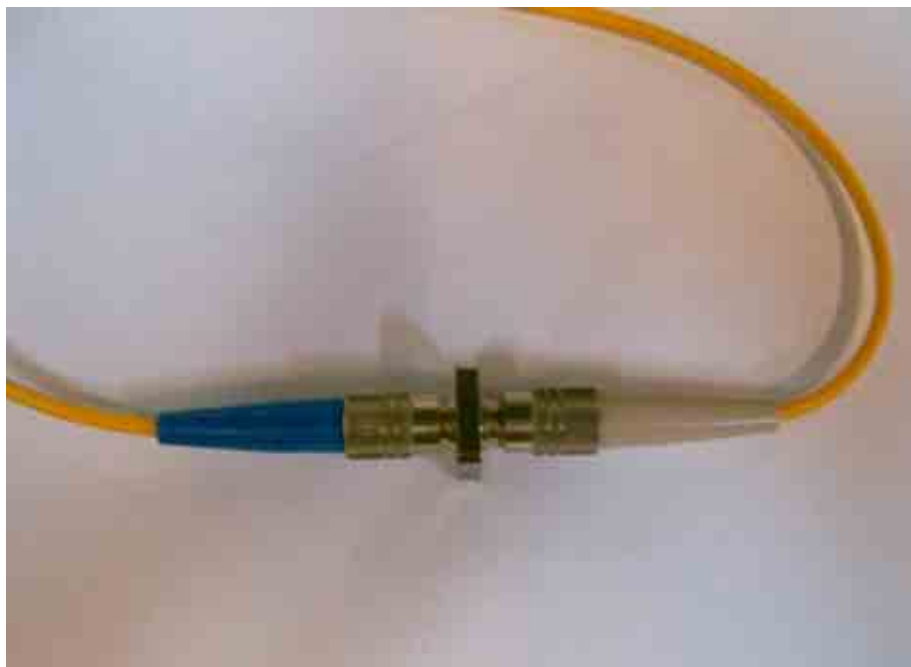


A.V. Tausenev, E.D. Obraztsova, A.S. Lobach et al., *Quantum Electronics* 37 (2007) 205-208.

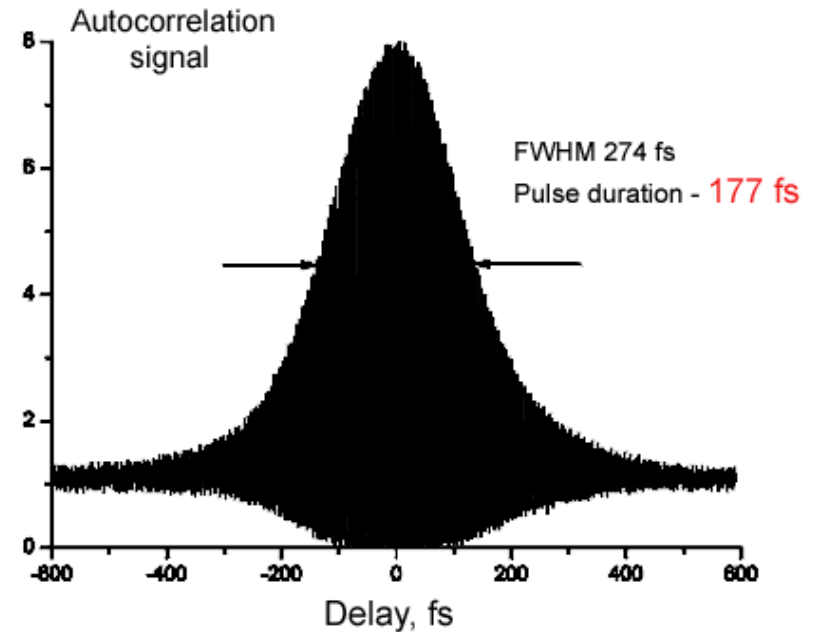
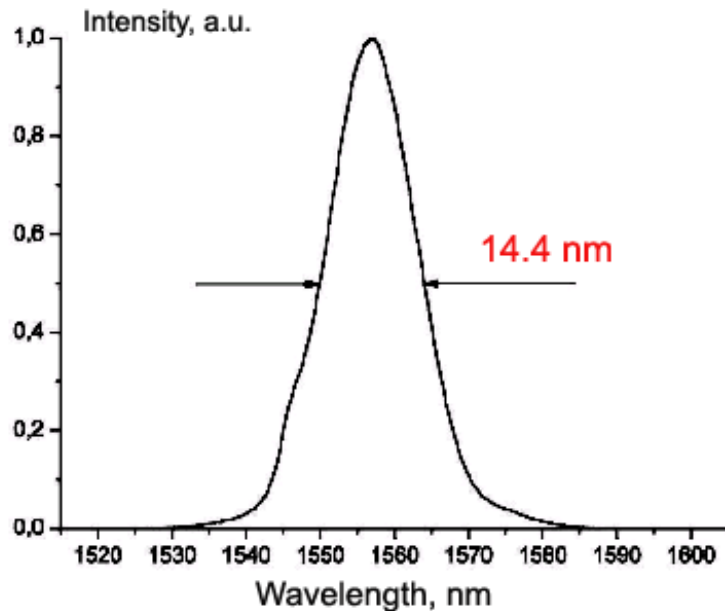
A.V. Tausenev, E.D. Obraztsova et al., *APL* 92 (N18) (2008)171113



# Интеграция полимерной пленки с нанотрубками в резонатор волоконного лазера



# 177 фс импульсы



После оптимизации резонатора

была достигнута длительность выходных импульсов **177 фс**

A.V. Tausenev, E.D. Obraztsova, A.S. Lobach, A.I. Chernov, V.I. Konov, P.G. Kryukov, A.V. Konyashchenko and E.M. Dianov, *APL 92 (N18) (2008)171113*.

# Выводы

Разработана технология «легирования» одностенными углеродными нанотрубками двух типов оптических сред:

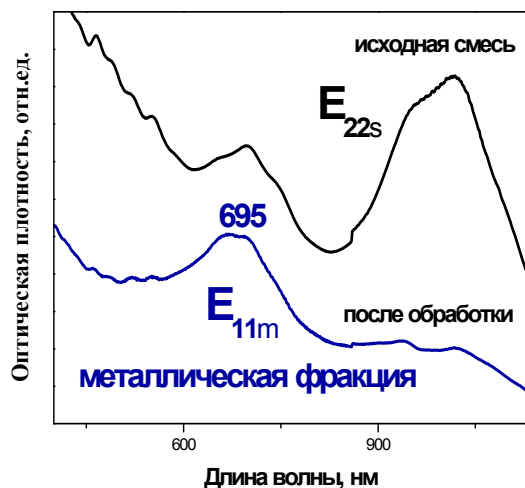
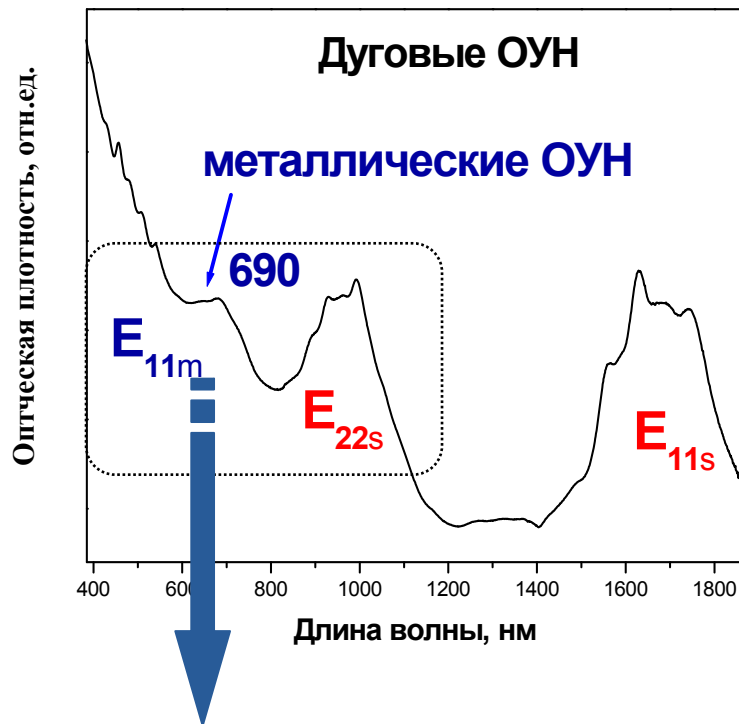


- водных суспензий;
- полимерных пленок толщиной до 100 мкм

Продемонстрировано, что созданные новые оптические материалы являются эффективным и сверхбыстрым насыщающимся поглотителем света, позволяющим:



- получать пико и фемтосекундные лазерные импульсы
- в диапазоне 1,06-1,93 мкм
- в широком диапазоне средней и пиковой интенсивности излучения.



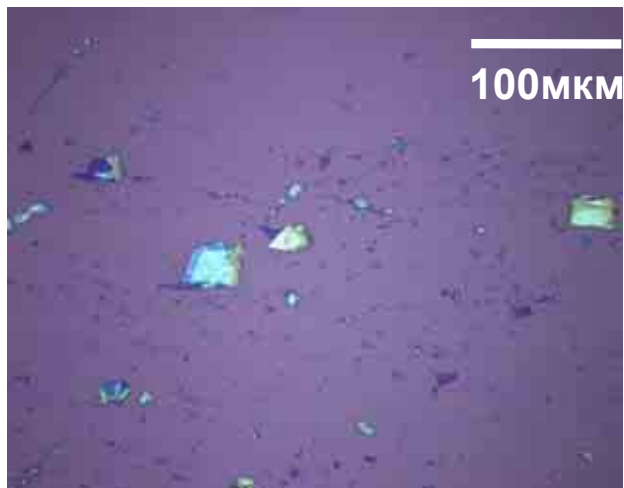
Произведено разделение одностенных углеродных нанотрубок на **металлические** (чистота 97 %) и **полупроводниковые** (чистота 90%) методом градиентного центрифугирования

А.И. Чернов, Е.Д. Образцова и др., Абстракты "Роснанофорум-2008" - Конкурс работ молодых ученых, 2008, с. 426.

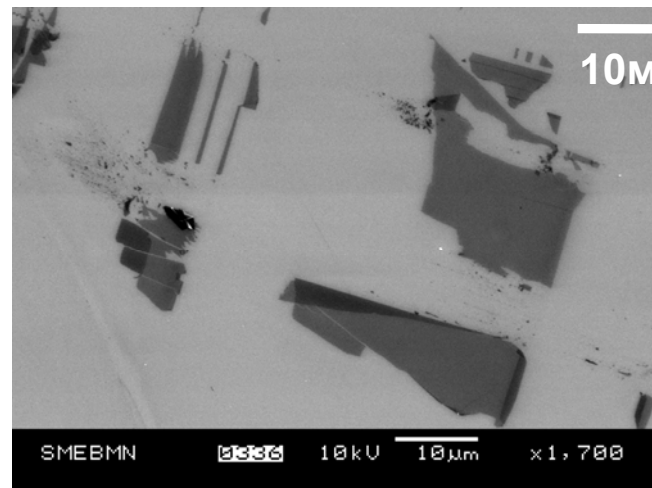


**Голубая фракция—  
металлические нанотрубки**

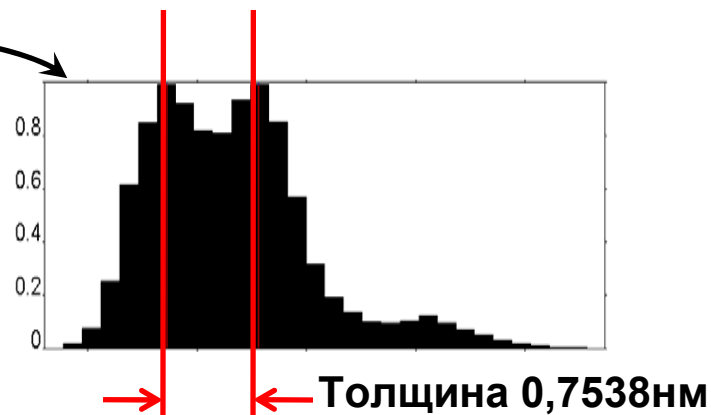
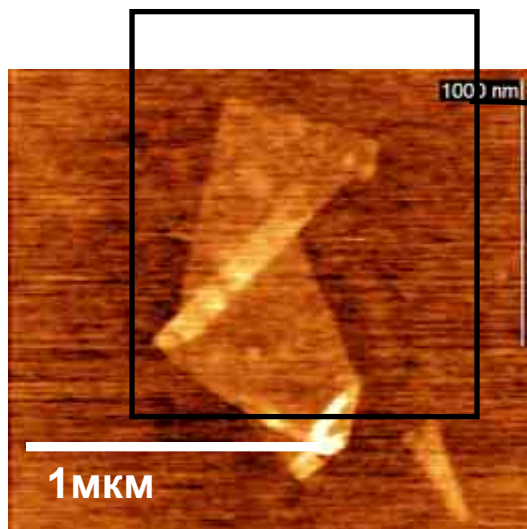
# Освоен метод микромеханического получения графена



Изображение кластеров графена в оптическом микроскопе

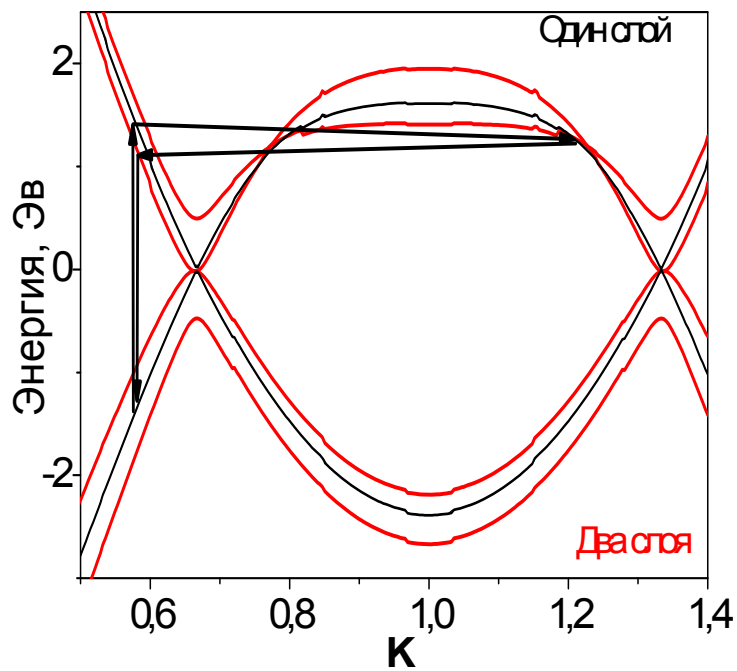


Изображение кластеров графена в сканирующем электронном микроскопе

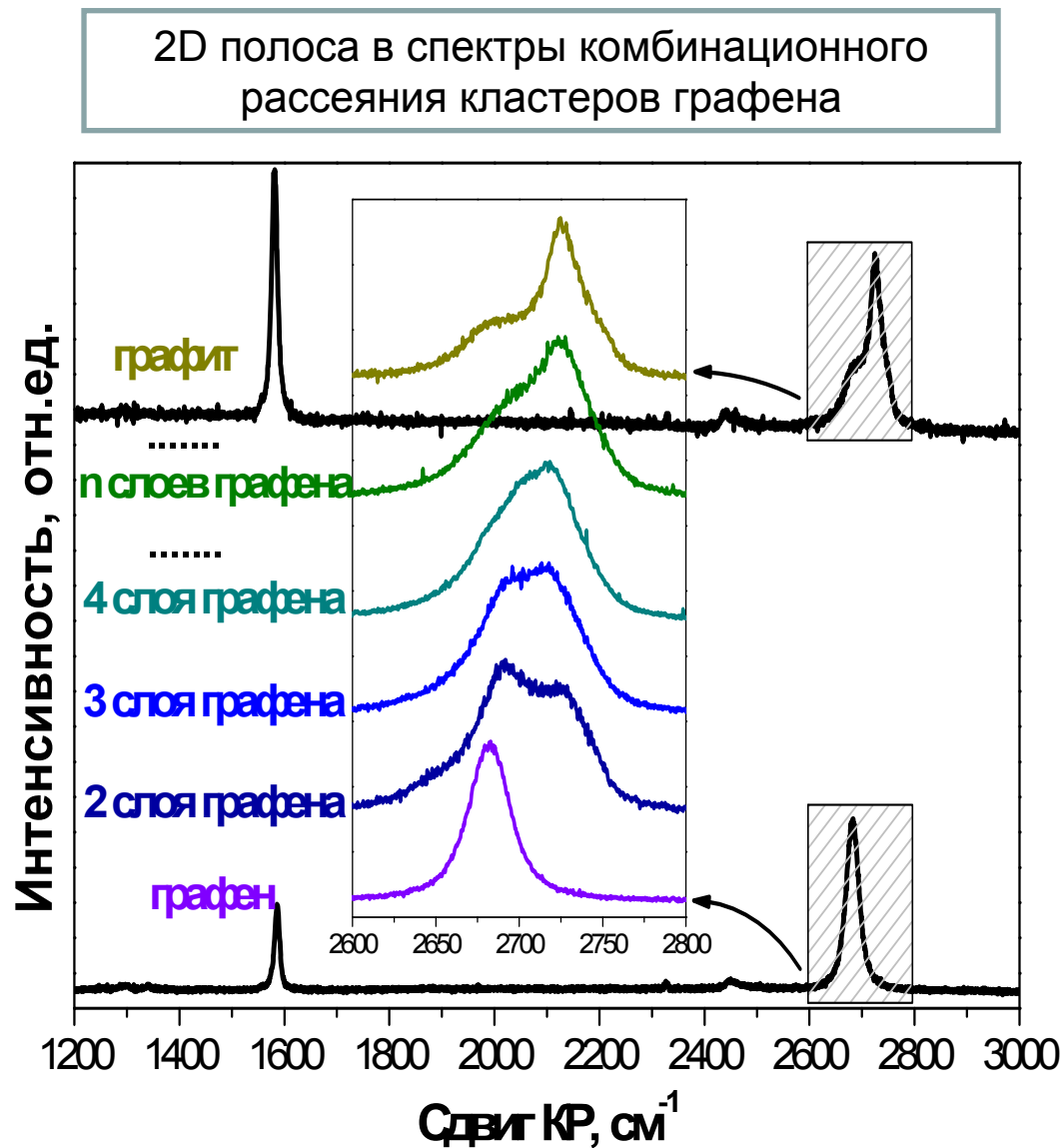


Изображение кластеров графена в атомно-силовом микроскопе и распределение высоты по поверхности

# Разработана диагностика определения числа слоев графена по форме двухфононной полосы КР вблизи $2700\text{ см}^{-1}$



Причиной изменения формы полосы является рассчитанное расщепление дисперсионной кривой на число ветвей, пропорциональное числу слоев графена



Е.А. Obratsova, А.V. Osadchy et al.,  
*Phys. Stat. Solidi B* 245 (2008) 2055.