

飞秒激光诱导金刚石微纳结构及其应用 (特邀)

王华丰¹, 孙 轲², 孙盛芝³, 邱建荣^{2*}

- (1. 宁波财经学院, 浙江 宁波 315175;
2. 浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310027;
3. 宁波大学高等技术研究院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 多年来,硅和锗一直被认为是合适制造探测器和集成光电器件的半导体材料。然而,与金刚石基器件相比,这种四价半导体的抗辐射损伤能力较差,而且在恶劣条件或高强度光照下,器件的稳定性较差。近年来,金刚石因其优异的光学与力学性能,在集成光子学、传感和量子光学等领域展现了巨大的应用前景。利用激光诱导金刚石微纳结构为开发金刚石上的三维光互联器件、全碳探测器、石墨电阻以及单光子源的实现提供了一种有潜力的制备方法。阐述了飞秒激光诱导金刚石色心形成、石墨化和折射率变化的物理机制,在此基础上,进一步探究了飞秒激光诱导金刚石微纳结构在单光子源、传感器和光波导等方面的应用,并对未来发展趋势进行了展望。

关键词: 飞秒激光; 色心; 单光子源; 金刚石; 传感器; 波导

中图分类号: TN249 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20201057

Femtosecond laser induced microstructures in diamond and applications (*Invited*)

Wang Huafeng¹, Sun Ke², Sun Shengzhi³, Qiu Jianrong^{2*}

- (1. Ningbo University of Finance & Economics, Ningbo 315175, China;
2. College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
3. The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: For many years, silicon and germanium have been considered the suited semiconductor materials for detectors and integrated optoelectronic devices fabrication. However, compared with diamond-based devices, such tetravalent semiconductors are less resistant to radiation damage, and the devices are less stable under harsh conditions or under high-energy light radiation. In recent years, due to the excellent optical and mechanical properties, diamond has become a promising material in the application of integrated photonics, sensors, and quantum optics etc. The laser-induced microstructures of diamond represents a powerful tool used for the development optical 3D-contacts devices all-carbon detectors graphite resistors on diamond, as well as the realization of single photon source. The physical mechanisms of femtosecond laser induced color center, graphitization and refractive index change in diamond were demonstrated. Based on this, the applications of the femtosecond laser induced micro-nano structures in diamond for single photon source, sensor and optical waveguide were introduced. Then, the future developing tendency in this field was prospected.

Key words: femtosecond laser; color center; single-photon source; diamond; sensor; waveguide

收稿日期:2020-10-17; 修订日期:2020-11-02

基金项目:国家重点研发项目(2018YFB1107200); 国家自然科学基金(51772270)

作者简介:王华丰(1975-),男,讲师,硕士,主要从事激光加工自动化装备方面的研究,Email: zj_whf@163.com

通讯作者:邱建荣(1964-),男,教授,博士,主要从事飞秒激光与材料相互作用、信息功能材料、低维纳米结构与功能复合材料方面的研究。

Email: qjr@zju.edu.cn

0 引言

金刚石晶体中,碳原子以 SP^3 杂化轨道与另外四个碳原子形成共价键,构成四面体,所有价电子都参与了共价键的形成。金刚石不仅硬度大、熔点高、高度透明,而且不导电。金刚石广泛应用于电子器械、机械加工、石油勘探、医疗等领域。随着量子信息科学技术的蓬勃发展,金刚石由于其出色的光电性能、化学稳定性以及可在室温下通过光学和磁共振方法实现自旋极化和调控的特性,有望应用于固态量子系统中进行如磁场、电场、应力、压强、温度以及核自旋等微小物理信号的灵敏探测^[1-3]。在高精度机械传感方面,由于其高导热性而具有低热弹性损耗,使得机械谐振器在高频率下工作而不受显著阻尼的影响^[4]。此外,金刚石提供的光学透明度是自然形成的材料中最宽的,从 UV 区域 (~225 nm) 延伸到太赫兹 (THz) 频率,甚至微波区域 (~8000 μm),在这些波段具有低群速度色散,因此适用于制备集成光子学器件^[5]。近年来对金刚石光学活性缺陷中心的研究表明,在金刚石中有 500 种以上色心,它们的发射波长覆盖紫外到近红外波段^[6-7],色心表现出高度稳定的单光子荧光并提供一个可控的相干电子自旋,且具有长期的稳定性和低声子态密度从而导致低的电子-声子耦合。而且金刚石的德拜温度极高,这使得其声子诱导的相位变化概率很低^[8-9]。因此,金刚石色心已经成为不需要在低温条件下操作的固态单光子发射器的唯一候选。

在实际应用中,由于金刚石材料本身的超高硬度、高折射率和低电导率等特点,利用常规方法很难在合适的位置精确形成设计的微纳结构。要利用金刚石进行光子器件和探测器的制造,例如在金刚石内部直写石墨导电回路等三维微纳结构以及图案化金刚石色心,发展一种高效可控的在其内部制备微纳米结构的方法是必须的。最近,有研究利用各向异性的等离子体斜角度蚀刻金刚石,这种角度蚀刻方法可在大块单晶金刚石表面制造独立的纳米尺度组件,包括纳米机械谐振器、光波导、光子晶体和微盘腔等^[10-11]。但与其他方法一样,其制备的几何结构仅限于在金刚石表面^[10,12]。另外,传统的高能射线辐照等色心制备方法很难实现在金刚石内部任意位置精确

诱导色心,限制了色心与微纳光学结构集成的空间自由度。离子注入法以唯一能实现指定位置亚微米级精度色心分布的方法被广泛研究,但受电子束能量和金刚石表面损伤阈值的限制,这种方法只适合在金刚石表面和较浅层位置诱导色心,且后续热处理工序会对金刚石内微纳结构的光学性能带来负面影响^[13]。

相对于上述方法而言,飞秒激光直写技术对材料的加工基于多光子吸收等非线性过程,可在表层无损的情况下聚焦到金刚石内部,并突破衍射极限诱导产生高空间分辨的复杂的三维微纳结构^[14]。通过调整加工参数,采用飞秒激光可以在金刚石实现包含内部和表面色心、折射率变化、微孔洞和微裂纹等多种微结构的精准诱导,并通过各种微结构的组合制备多种功能性光电器件。

1 飞秒激光诱导金刚石微纳结构

1.1 表面色心的形成

金刚石色心体系中比较常见的有镍-氮色心 (NE8)、SiV 色心和氮空位色心 (NV)^[15],以及钴、镍、铬、硼、氘、氧等杂质原子相关的色心^[16]。这些色心的激发态寿命、荧光光谱的宽度以及零声子线发射概率有一定差别。对这些色心体系的研究丰富了金刚石色心在单光子源产生、量子操控、量子探测等方面的技术应用^[2,8,17-18]。近年来,制备金刚石色心的主要方法可分为离子注入、外延掺杂生长、电子辐照、激光写入和热退火等^[19-22]。

氮空位色心天然存在于块状金刚石、同质外延生长金刚石和金刚石纳米晶体中,是金刚石晶格中的一个点缺陷,它由最近邻的一对氮原子和一个晶格空位组成。当金刚石碳晶格中的两个相邻位置被氮和空位所取代时就出现了氮空位色心^[23],如图 1 所示。它们既可以作为单个孤立缺陷出现,也可以作为高密度集成出现。在金刚石合成过程中,通常通过在这种材料中掺杂氮不纯净物或将氮离子注入金刚石来产生色心^[24]。但该方法不能在指定位置形成色心,为了有效地对单个色心进行精确空间上的诱导形成,一些新的技术被开发用于制备空间位置可选择性的金刚石 NV 色心。

利用飞秒激光辐照在金刚石表面形成色心的基本原理为:当飞秒激光脉冲聚焦在金刚石表面附近,

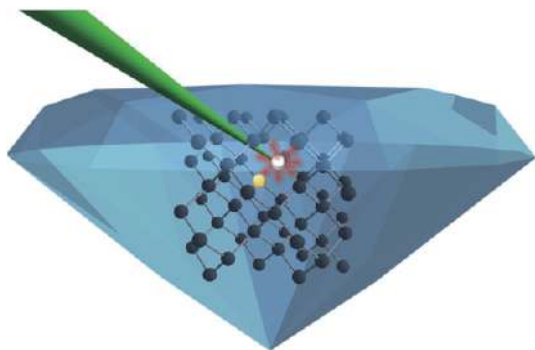


图 1 氮空位中心的金刚石晶体结构示意图 (碳原子用黑色表示, 氮原子用黄色表示, 空位用白色表示)^[23]

Fig.1 Schematic diagram of the crystal structure of diamond with NV center (carbon atoms represented in black, nitrogen atom shown in yellow, and the vacancy shown in white)^[23]

激光脉冲具有超高的峰值功率, 在空气中传播时会形成强电场, 强电场电离空气产生大量电子, 并加速电子沿着激光传播方向高速行进, 高速电子轰击金刚石晶格可产生晶格空穴, 空穴与氮原子等杂质原子在随后的热处理过程中结合产生色心^[25]。

该方法最初是由华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室的 Zeng^[26] 等于 2013 年提出的。他们将飞秒激光聚焦于金刚石样品表面 1~2 μm 处, 利用强红外激光脉冲在激光聚焦交点处高温高压作用下产生的电子束溅射在金刚石样品表面上, 然后将金刚石置于 680 °C 的空气氛围中加热 5 min 进行氧化, 在激光辐照区域形成了 NV 色心, 制备流程如图 2 所示。虽然这个方法能实现亚微米级的空间精

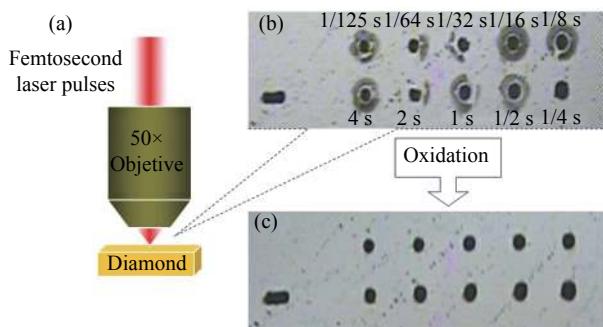


图 2 (a) 飞秒激光实验装置; (b) 不同辐照时间下的飞秒脉冲激光辐照金刚石表面样品图片; (c) 氧化后的金刚石样品^[26]

Fig.2 (a) Experimental setup for the femtosecond laser illumination on a diamond sample; (b) Illuminated diamond sample by femtosecond pulsed laser with different illumination time; (c) Same diamond sample after slow oxidation^[26]

度色心分布, 但是所需的能量随着色心制备深度的增加而递增, 在样品深处诱导色心所需的高能量会在激光辐照部位造成损伤, 并降低诱导所得色心的光谱特性。2019 年, 该团队^[27] 进一步通过飞秒激光辐照包覆有硅纳涂层的金刚石表面, 在退火后制备获得了 SiV 色心, 为制作近表面 SiV 色心开创了一种有价值的方法。

近年来, 如何精确、无损地在金刚石内部诱导高质量的色心成为很多学者关注的研究热点。将金刚石内部的色心集成到微纳光学结构是实现金刚石色心体系的器件化的必由之路。

1.2 内部结构

1.2.1 内部色心的形成

当飞秒激光与晶体材料相互作用时, 一般是产生热激子, 然后通过弛豫过程将能量传递给晶格^[28]。在金刚石晶体中, 热激子的产生一般是通过多光子电离过程产生的, 而热激子产生晶格损伤可能会导致更高的非线性, 单位时间内吸收光子的数量直接影响激光辐照区域的作用结果。飞秒激光辐照不仅能在金刚石表面生成色心, 在其内部也能可控制备出高质量氮空位色心。2017 年, 牛津大学的 Chen^[29] 等人在电子级金刚石样品内深度 50 μm 处实现了高质量的 NV 色心写入。利用飞秒激光微加工系统中的像差校正实现精确控制诱导结构在金刚石晶体中的位置, 定位精度在像平面内可达 200 nm。通过改变脉冲能量 E_p (16.0~61.8 nJ), 辐照区域经过退火产生色心的成功率高达 45±15%, 制备所得的单个 NV 色心在低温下显示出稳定相干的光学跃迁。

上述制备色心的方法, 需要在飞秒激光辐照后对样品金刚石做长达数小时的热处理, 以驱使激光诱导产生的空穴在金刚石内扩散, 进而与氮原子结合产生 NV 色心。由于热处理中空穴的扩散是随机的, 因此用这些方法在金刚石内指定位置制备色心的空间精度和成功概率不高。为解决这一问题, 2019 年, Chen^[30] 等人提出在单脉冲飞秒激光诱导产生空穴后, 用一束聚焦的低能量飞秒激光脉冲辐照色心诱导部位以取代对样品的整体热处理, 如图 3(a) 和 3(b) 所示, 该方法可以选择性地在金刚石内指定空间引导空穴扩散, 提高色心制备的空间精度和成功率, 实验中制备的色心定位精度最高可达 35 nm。

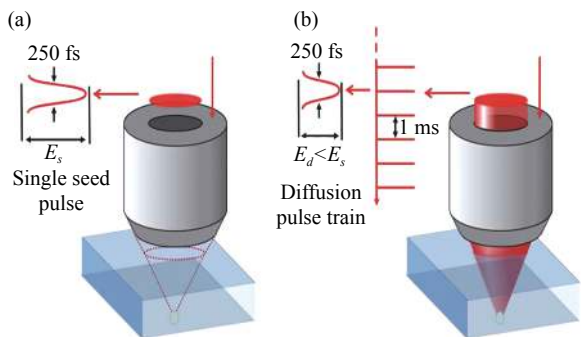


图 3 激光直写过程原理图。单脉冲在晶体中产生空位，然后以较低能量的脉冲序列对金刚石进行局部退火^[30]

Fig.3 Schematic of the laser-writing process. A single seed pulse is used to generate vacancies in the crystal, followed by a pulse train at lower energy to locally anneal the diamond^[30]

1.2.2 折射率变化

在玻璃材料中，利用超短脉冲激光照射的方法可以改变照射区域材料的折射率，使三维波导写入成为可能。而在金刚石晶体中，激光与金刚石的相互作用通常会产生由于晶格的损伤导致辐照区域折射率的下降，一般伴随周围区域材料的折射率在应力的作用下有所上升。为了进一步探究飞秒激光辐照区域折射率变化的影响，2016 年，意大利米兰理工大学的 Sotillo^[31] 等人对辐照区域的拉曼光谱进行了分析。如图 4 所示，未辐照区域的具有以 1332 cm^{-1} 为中心的典型的拉曼峰，典型的最大半高宽约为 2.3 cm^{-1} ，激光辐照区域的拉曼光谱显示，在 1333 cm^{-1} 处金刚石峰的强度降低了约 15%，表明金刚石晶体结构的无序度增加 (图 4(b))。

2017 年，Sotillo^[32] 等人进一步对不同重复频率激光照射下的辐照区域进行了 μ -Raman 光谱测试。随着脉冲频率的降低辐照区域金刚石的拉曼峰值出现蓝移，这是压应力增加导致的。由图 5 可知，在

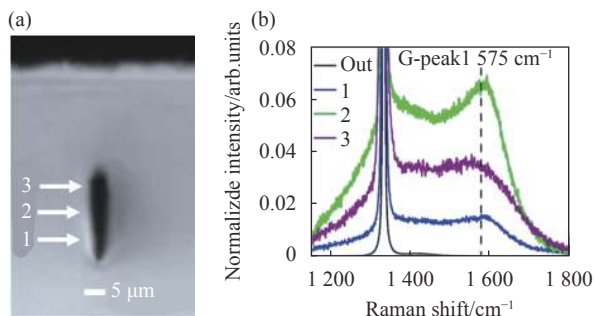


图 4 500 kHz 重复频率下抑制辐照区域产生石墨。(a) 辐照区域截面光学显微照片，重复频率为 500 kHz，平均功率 50 mW，扫描速度 0.5 mm/s; (b) 辐照区域垂直的四个点上 μ -Raman 光谱 (532 nm 波长激发)，Out 指的是辐照区域外的拉曼光谱。光谱已归一化到金刚石峰，以显示结构内部 G 峰的相对强度的变化^[31]

Fig.4 (a) Transverse optical microscope image of single laser-induced track written with 500 kHz repetition rate. 50 mW average power and 0.5 mm/s scan speed; (b) μ -Raman spectra (532 nm excitation wavelength) at four different vertical positions inside the modification. "Out" refers to a spectrum taken outside the track. The spectra have been normalized to the diamond peak to show the change in the relative intensity of the G-peak inside the structure^[31]

500 kHz 重复频率下，拉曼峰的半高宽约为 2 cm^{-1} ，表明辐照区域金刚石晶体结构得到了保留。随着重复频率的降低，拉曼峰半高宽增加，在重复频率为 5 kHz 时达到 3 cm^{-1} 的值，表明晶体结构产生轻微的无序。此外，由谱图观测的峰的偏移在 $1\sim 4\text{ cm}^{-1}$ 之间变动，而在 500 kHz 条件下，观测到的偏移保持在 1.5 cm^{-1} 左右，表明在低重复频率激光辐照区域的应力更大，更不均匀^[5]。

之后，他们使用重复频率 500 kHz 高重复飞秒激光辐照金刚石内部探讨了折射率变化和应力分布的

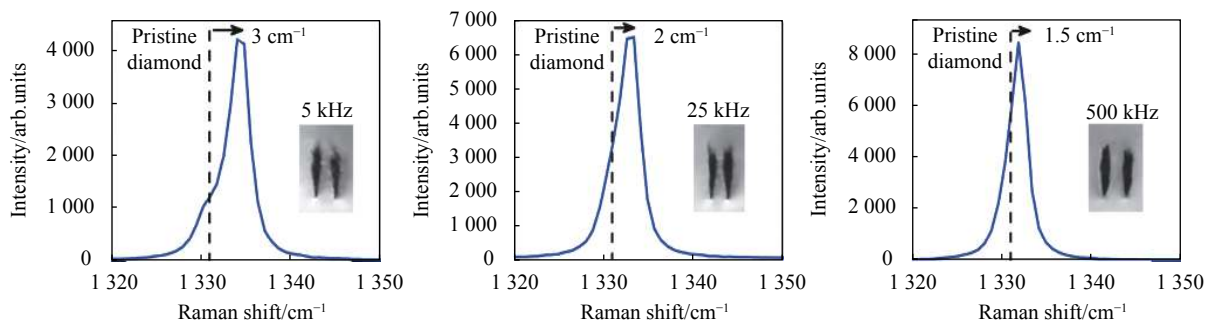


图 5 不同重复频率下特征峰中心位置的偏移^[32]

Fig.5 Shift of the Raman diamond peak at the center for different repetition rates^[32]

关系^[33]。通过微区拉曼光谱分析计算获得了应力分布和折射率变化。结果表明,在平行于晶面 [001] 方向上,两条线形成的波导的中心区域的折射率最大,如图 6(a) 所示,这与中心区域应力较大的结果相吻合(如图 6(b) 所示)。

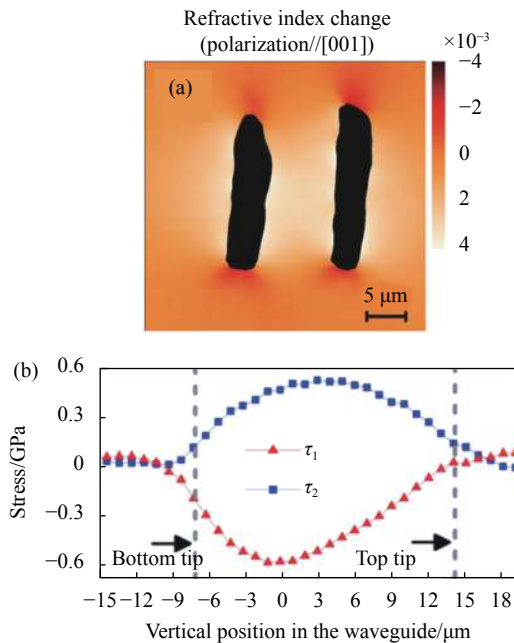


图 6 (a) 折射率分布图; (b) 沿波导中心垂直线方向纵断面应力 τ_1 和 τ_2 测量数据^[33]

Fig.6 (a) Map of the refractive index profile; (b) Measured vertical line profile of τ_1 and τ_2 at the center of the waveguide^[33]

1.2.3 碳化

金刚石在近红外波段是透明的。然而,紧密聚焦的超短脉冲激光束提供了多光子吸收所需的高电场。当功率超过阈值时,局部金刚石结构被转化为非晶碳和石墨。日本京都大学的 Shimotsuma^[34] 等利用 1 kHz 的飞秒激光在金刚石内部制备了直径为 18 μm 的点阵,并发现激光作用区存在石墨化现象。2009 年,瑞士伯尔尼大学的 Neff^[21] 等利用 1 kHz、140 fs 的飞秒激光在金刚石内部制备了连续的石墨导电线。但金刚石的高折射率导致激光焦点存在较大球差,该方法制备所得的石墨线在沿着焦点方向存在明显变形。为改善球差引起的石墨线变形,2011 年,英国牛津大学的 Simmonds^[35] 课题组在飞秒激光直写系统中引入由 SLM 和 DM 组成的双自适应光学装置,在金刚石内部制作了紧凑的石墨结构并校正与深度相关的像差,该系统允许制造微米尺寸结构深度大于 200 μm ,

如图 7 所示,相差校正后直写的石墨化图案精度提升。

此外,直写过程中飞秒激光的频率对辐照区域石墨化也有着较大的影响。Sotillo^[31] 等人利用拉曼测试的方法探究了激光重复频率与辐照区域石墨化的关系,如图 8 所示,在 1575 cm^{-1} 处出现 G 峰,在 1360 cm^{-1} 处出现 D 峰,这表明金刚石 sp^3 键合转变为 sp^2 ,辐照区域出现非晶碳相和石墨相,当激光重复频率增加到 500 kHz 时,未见 2D 和 D+G 峰,这表明辐照区域的石墨化减小。更多的相关研究证明低重

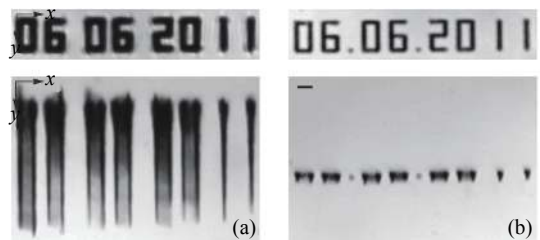


图 7 金刚石内部距表面 80 μm 激光直写数字日期的俯视 (xy) 和侧视 (xz) 照片。(a) 没有像差校正; (b) 采用双重自适应光学系统。激光束沿 z 方向入射,标尺长度 5 μm ^[35]

Fig.7 Top (xy) and side (xz) view of the date fabricated in diamond at a depth of 80 μm . (a) Without aberration correction; (b) Employing the dual adaptive optics system. The laser beam was incident along the z direction, the scale bar represents 5 μm ^[35]

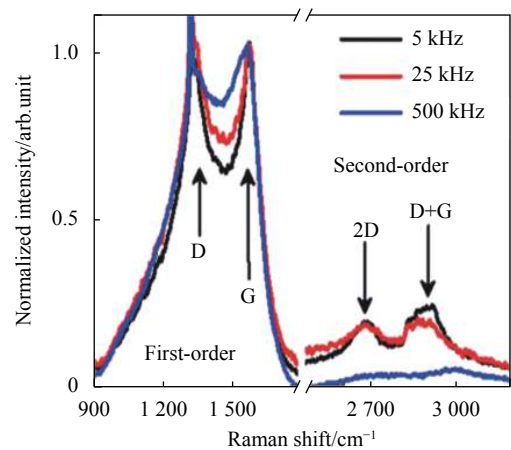


图 8 重复频率为 5 kHz, 25 kHz 和 500 kHz 激光辐照区域拉曼光谱 (G 峰归一化处理), 脉冲能量保持不变 (800 nJ), 在每个位置产生类似辐照区域的尺寸^[31]

Fig.8 μ -Raman spectra (normalized to the G-peak) in the center of modification tracks at repetition rates of 5 kHz, 25 kHz and 500 kHz, with pulse energy held constant (800 nJ) to produce a similar size modification at each repetition rate^[31]

复频率的飞秒激光会更多的诱导辐照区域的石墨化,而高重复频率的飞秒激光在辐照区域内则更容易诱导产生非晶碳^[3,36]。

2017 年,英国牛津大学的 Booth^[37] 利用飞秒激光直写的方法在金刚石内部制备了亚微米级线宽的 3D 石墨导电线,其传导率比以前报道的用超短脉冲激光制作的导线大一个数量级,电阻率达到 0.022 Ω/cm ,接近多晶石墨,且最小写入导电纳米线宽度小于 400 nm。利用该项技术可在金刚石内部直写三维微米级石墨导电结构。这种金刚石内部的石墨化加工具有广泛应用,如全碳金刚石辐射探测器、金属介质光子晶体等^[38-39]。

2 飞秒激光诱导金刚石微纳结构的应用

2.1 光波导

氮空位金刚石色心由于优异的性能,在传感和量子信息处理方面有着巨大的应用潜力。NV 色心的电子大部分集中在空位上,结合形成自旋三重态,即使在室温下也可以用 532 nm 激光激发。为了充分挖掘金刚石 NVs 的潜力,在金刚石内部制备光波导是量子信息处理不可避免的技术挑战。在金刚石晶体中利用激光辐照产生折射率变化制作波导的策略是激光直写两行相隔几微米的平行刻痕。当间距合适时,波导的芯层位于平行刻痕的中心,这类波导被称为双线型 II 型波导。Sotillo^[31] 等人在 2016 年首次对这种双线波导的导光模式和损耗进行了系统的研究。首先,他们利用飞秒激光在深度为 50 μm 的单晶金刚石内部写入了间距为 13 μm 的双线波导。如图 9 所示,波导在横向扫描输入时表现出单模场。但在垂直扫描时,在不同的深度表现出三种不同的模场,最低损耗的模场位于双线波导之间,然后使用单模光纤对波导进行耦合,测得最低传输损耗模场下波导的传输损耗为 16 dB/cm。

金刚石从中红外到 THz 波段具有较低的群速度色散,2018 年, Bharadwaj^[40] 等人在单晶金刚石中利用飞秒激光制备双线型中红外波导,并在其通过波长为 2.4 μm 的光对其导光性能进行了分析。图 10 测得通过波导后光的脉冲宽度(绿色曲线)为 99 fs(计算得群速度色散为 190 fs²/mm),略小于通过相同长度的金刚石晶体的 116 fs(计算得群速度色散为

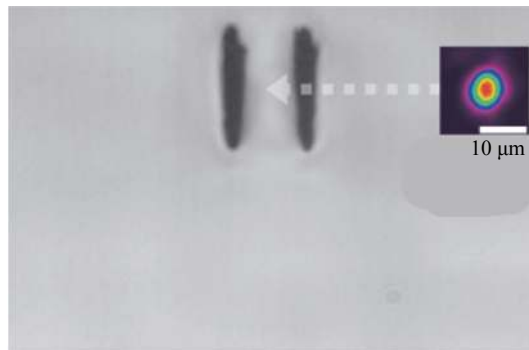


图 9 II 型波导的横向显微镜视图及近场模场剖面图($\lambda=635 \text{ nm}$),箭头指向对应模场在双线波导位置^[31]

Fig.9 Transverse microscope view of type II waveguide in diamond along with near field mode profile ($\lambda=635 \text{ nm}$). An arrow indicates the position of the mode^[31]

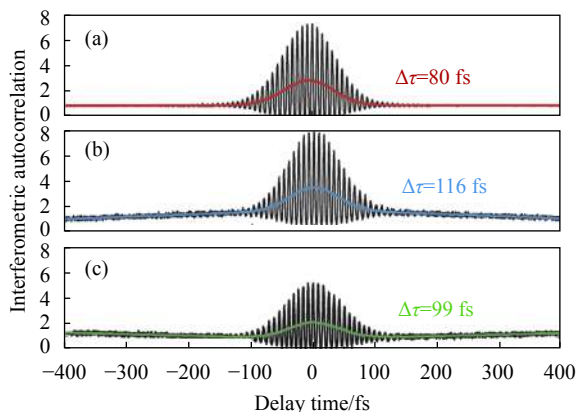


图 10 (a) 输入端由克尔自锁模 Cr:ZnSe 激光器输入脉冲频率为 150 MHz 的脉冲串后的自相关曲线; (b) 波导输出端自相关曲线; (c) 金刚石样品输出端自相关曲线,红、蓝、绿曲线为对应于密度的自相关曲线

Fig.10 Interferometric autocorrelations of the 150 MHz pulse trains generated by the KLM Cr:ZnSe at the input facet of the diamond crystal (a); At the waveguide output (b); After propagation through bulk diamond crystal (c). The red, blue, and green curves in the autocorrelations correspond to the intensity autocorrelation profile

275] fs²/mm)。波导结构对金刚石本身的群速度色散影响非常小,进一步表明了激光直写金刚石波导技术应用于金刚石集成化中红外光电器件的潜在应用。

除单晶金刚石外,使用飞秒激光也可以在多晶金刚石内直写光波导。Hanafi^[41] 等人利用飞秒激光在多晶金刚石内部写入了 III 型凹陷包层波导。写入的波导截面是由一圈激光直写轨迹构成的,其几何形状

为圆形,直径分别为 20 μm 和 25 μm ,如图 11 所示。他们探究了使用激光脉冲能量和波导直径对金刚石波导的导模分布和传输损耗的影响,获得了最小传输损耗 34.8 dB/cm。随着飞秒激光直写技术的发展,研究者们开始探究在金刚石内直写比波导更复杂的光学微纳结构,如:Y 型分束器^[42]、布拉格光栅和波导的集成制备^[43]等。

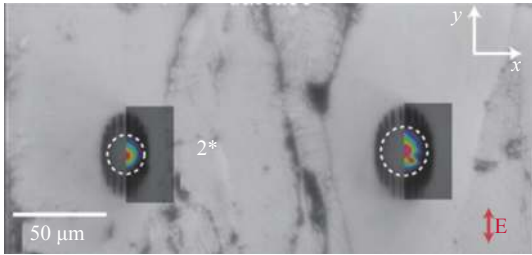


图 11 直径 20 μm 和 25 μm 的 III 型凹陷包层波导端面,测量的波导近场模式剖面分层图^[41]

Fig.11 End-facet of the type III depressed cladding waveguides, overlaid with the measured guided near-field mode profile for a core diameter of 20 μm and 25 μm ^[41]

2.2 单光子源

随着量子通讯技术等形式的量子信息处理技术高速发展,基于信息处理过程中单光子编码的需要,理想的单光子源中光子的数目在每次触发时仅激发一个光子,高效可靠的单光子源已经成为了量子信息处理的一个重要应用基础。

2016 年,Chen^[29] 等人首次利用能量为 15~40 nJ、波长为 790 nm、脉宽 300 fs 的飞秒激光在金刚石内部产生了 Frenkel 缺陷,在退火后获得了单 NV 色心。由于使用了空间光调制器校正了相差,其定位精度能达到 100 nm。光子自相关测试结果表明,单色心的典型数据在图 12(a) 中显示,对全部的色心进行光子自相关测试后,他们发现二阶自相关函数 $g^{(2)}(0)$ 的值大致分为三个区间(图 12(b)),一部分色心的 $g^{(2)}(0) < 0.32$,另一部分的 $g^{(2)}(0) < 0.65$,这分别归因于单色心和双色心的存在。少数色心显示 $g^{(2)}(0)$ 值介于 0.65~0.9 之间,他们认为这是由于该区域有三个色心的存在。

在此基础上,Chen^[30] 等使用了激光辐照退火的方法诱导色心形成,并在这个过程中通过将自定义扫描共聚焦光致发光(PL)显微镜集成到激光书写系统

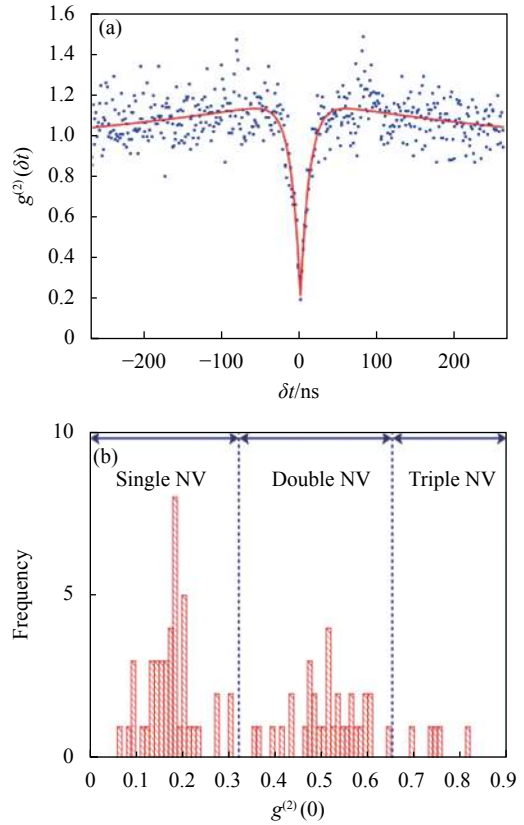


图 12 (a) 单 NV 色心 $g^{(2)}(\delta t)$ 的直方图; (b) 针对不同的激光加工位点,可识别位点是产生了单、双或三重 NV 色心及其 $g^{(2)}(0)$ 值分布图^[29]

Fig.12 (a) Histogram showing $g^{(2)}(\delta t)$ from a single NV centre; (b) Histogram of $g^{(2)}(0)$ for the different laser processing sites, allowing the identification of sites of single, double and triple NV centre generation^[29]

中,实时监测该过程中的测量荧光反馈。在整个退火过程中,没有读取到来自电荷中性态 NV^0 的荧光,也未探测到其他荧光信号如孤立空位(GR1)或扩展缺陷(B band),如图 13(a) 所示。此外,在对形成的 25 个辐照点进行光子自相关测试后发现,有 24 个辐照点的 $g^{(2)}(0) < 0.2$,如图 13(b) 所示,表明这 24 个位点只包含一个 NV 中心,利用该技术方案形成单色心的概率达到 96%。

相对于 NV^- 色心, SiV^- 色心的线宽更窄(5 nm 内)远小于 NV^- 色心的 100 nm,用作单光子源编制量子密钥时,其信噪比较高。Rong 等人将飞秒激光聚焦在涂覆纳米硅球的高纯度金刚石表面。在高峰值功率飞秒激光的作用下,硅原子被电离并植入到金刚石中的同时产生了空位缺陷。在 850 $^\circ\text{C}$ 真空退火 1 h

后,辐照区域陨石坑周围形成 SiV⁻色心。色心的荧光光谱在 737 nm 处呈现出典型的强零声子线,其最小二阶自相关函数 $g^{(2)}(0)$ 为 0.07,如图 14 所示,显示出

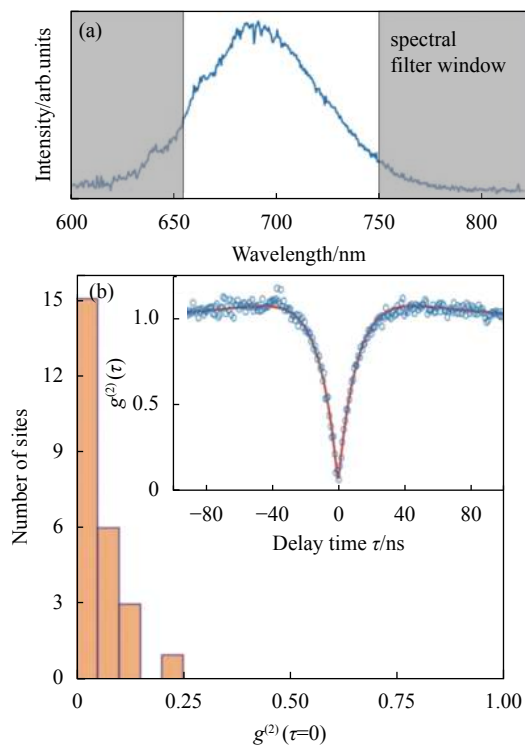


图 13 (a) NV⁻色心荧光光谱和荧光波段; (b) $g^{(2)}(0)$ 值分布图, 插入图为修正晶体背景信号后典型 $g^{(2)}(\tau)$ 曲线图^[30]

Fig.13 (a) NV⁻ color center fluorescence spectrum and fluorescence monitor band; (b) Histogram of $g^{(2)}(0)$ values for the array; (Inset) typical $g^{(2)}(\tau)$ dataset corrected for background signal from the bulk crystal^[30]

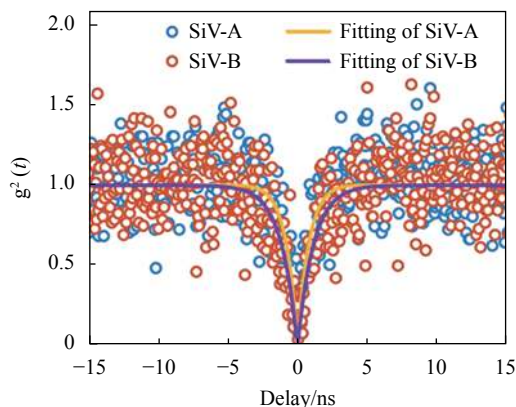


图 14 经过背景噪声校正的来自 SiV⁻的二阶自相关函数,其特征值显示单 SiV⁻色心^[27]

Fig.14 Second-order autocorrelation functions of the PL from SiV⁻ A and B with background noise correction, revealing single SiV⁻ centers^[27]

单 SiV⁻色心特征。

2.3 探测器

硅和锗多年来一直被认为是制造辐射和粒子探测器最好的半导体基材。但这种四价半导体在极端条件下,例如辐射和高能粒子激发的环境中,其稳定性较差。金刚石探测器由于其具有优异的抗辐射和极高的电阻率以及较低的介电常数带来的相对较低的噪声水平被研究者们青睐。

2017 年,Booth^[37]等人使用球差校正的飞秒激光加工系统在金刚石内部直写了具有方形和六角形几何形状单元格的用于收集电荷和跟踪带电粒子探测器。他们使用波长为 790 nm、重复频率为 1 kHz 的飞秒激光通过空间光调制器 (SLM) 在金刚石内部写入石墨导电线,直径约为 2 μm 的导电线被排列成正方形、长方形和六角形单元 (图 15)。探测器的性能是通过质子微束轰击探测器产生的离子束感应电荷和时间分辨离子束感应电流来检测的,方形和六角形探测单元在 40 V 的偏置电压下都显示出完全的电荷收集,六角形单元显示出大约比方形单元少 25% 的电荷分配。电荷分配特性对于带电粒子跟踪非常重要,电荷

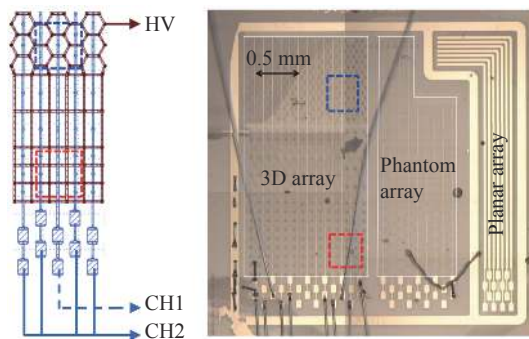


图 15 探测器的光学照片。金属导线和引脚显示为金色。三块区域: 左边是平面阵列; 中间是平面化阵列; 右边是三维阵列。探测器的连接方案,偏置电压 (HV) 加载在后端与通道 1 (CH1)、连接到电流放大器的通道 2 (CH2)。虚线包围的区域对应于测量位置^[37]

Fig.15 Optical images of the detector. The metallization and readout strips are shown in gold. The three areas are: left, planar array; middle, 3D phantom array; right, 3D array. The detector connection scheme with bias voltage (HV) contacted to the back side, and channel 1 (CH1) and channel 2 (CH2) connected to the current amplifiers is shown. The areas enclosed in the dashed line correspond to the measurement locations^[37]

分配有助于提高跟踪分辨率,而对于定量测定带电粒子的探测器,电荷分配则不利于对带电粒子进行定量分析。

与探测器内直写平面电极结构不同,2018年 Girolami^[44] 等人在金刚石中利用飞秒激光直写诱导了柱状电极阵列用于捕获探测电荷,如图 15 所示。他们利用工作波长为 1030 nm、重复频率为 200 kHz、脉宽为 400 fs 的飞秒激光在金刚石背面直写了 14 条平行石墨带,然后在金刚石正面位于石墨带上方沿激光束轴远离透镜以相同的脉冲能量直写 6 个高度为 400 μm 石墨柱(图 16)。在捕获性能不受影响的前提下,质子束辐照下电荷收集效率可达 94%。

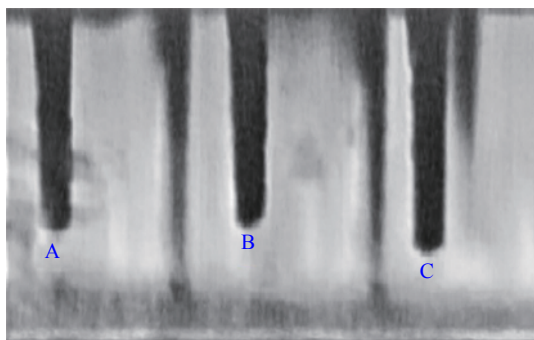


图 16 光学显微镜照片(取自样品的侧面)一组三个支柱属于同一条石墨带^[44]

Fig.16 Optical microscopy image (taken from the lateral surface of the sample) of a group of three pillars belonging to the same strip^[44]

3 总结与展望

由于金刚石出色的性能及其色心体系对于量子科学、超灵敏探测领域的深远意义,近年来,国内外众多研究小组竞相开展基于超快激光在金刚石内部微纳加工的理论 and 实验研究,并取得一系列成果。飞秒激光诱导金刚石微纳结构的可分为飞秒在金刚石内部诱导色心、折射率变化、石墨化,这些结构在单光子产生、光波导、探测等方面具有重要的应用前景。尽管飞秒激光直写诱导金刚石微纳结构的应用前景广阔,但还亟需解决一些关键的科学和技术问题:其一,在飞秒激光直写金刚石波导的过程中需要研究损耗形成的机理,开拓降低传输损耗和耦合损耗以及弯曲损耗的技术;其二,优化色心制备技术,精准无损诱导

色心的形成,降低后续热处理对其色心性能的影响;其三,进一步拓展飞秒激光诱导金刚石结构在量子操控以及精密探测等领域的应用。

参考文献:

- [1] Kurtsiefer C, Mayer S, Zarda P, et al. Stable solid-state source of single photons [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(2): 290-293.
- [2] Sipahigil A, Goldman M L, Togan E, et al. Quantum interference of single photons from remote nitrogen-vacancy centers in diamond [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(14): 143601.
- [3] Bharadwaj V, Jedrkiewicz O, Hadden J P, et al. Femtosecond laser written photonic and microfluidic circuits in diamond [J]. *Journal of Physics: Photonics*, 2019, 1(2): 022001.
- [4] Lenzini F, Gruhler N, Walter N, et al. Diamond as a platform for integrated quantum photonics [J]. *Advanced Quantum Technologies*, 2018, 1(3): 1800061.
- [5] Phillip H R, Taft E A. Kramers-Kronig analysis of reflectance data for diamond [J]. *Physical Review*, 1964, 136(5A): 1445-1448.
- [6] Hausmann B J M, Bulu I, Venkataraman V, et al. Diamond nonlinear photonics [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(5): 369-374.
- [7] Aharonovich I, Neu E. Diamond nanophotonics [J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(10): 911-928.
- [8] Becker J N, Becher C. Coherence properties and quantum control of silicon vacancy color centers in diamond [J]. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2017, 214(11): 1700586.
- [9] Becker J N, Goerlitz J, Arend C, et al. Ultrafast all-optical coherent control of single silicon vacancy colour centres in diamond [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13512.
- [10] Khanaliloo B, Jayakumar H, Hryciw A C, et al. Single-crystal diamond nanobeam waveguide optomechanics [J]. *Physical Review X*, 2015, 5(4): 041051.
- [11] Burek M J, Chu Y, Liddy M S Z, et al. High quality-factor optical nanocavities in bulk single-crystal diamond [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5718.
- [12] Lagomarsino S, Olivero P, Bosia F, et al. Evidence of light guiding in ion-implanted diamond [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(23): 233903.
- [13] Toyli D M, Weis C D, Fuchs G D, et al. Chip-scale nanofabrication of single spins and spin arrays in dia-

- mond [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 3168-3172.
- [14] Sotillo B, Bharadwaj V, Fernandez T T, et al. Femtosecond laser written diamond photonics[J]. 2018, .
- [15] Ekimov E A, Kondrin M V. Vacancy-impurity centers in diamond: Prospects for synthesis and applications [J]. *Physics-Uspekhi*, 2017, 60(6): 539-558.
- [16] Prawer S, Su C H, Greentree A D, et al. Diamond-based single-photon emitters [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2011, 74(7): 76501-76500.
- [17] Ishikawa T, Fu K M C, Santori C, et al. Optical and spin coherence properties of nitrogen-vacancy centers placed in a 100 nm thick isotopically purified diamond layer [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 2083-2087.
- [18] Rose B C, Weis C D, Tyryshkin A M, et al. Spin coherence and ^{14}N ESEEM effects of nitrogen-vacancy centers in diamond with X-band pulsed ESR [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 72: 32-40.
- [19] Kucsko G, Choi S, Choi J, et al. Critical thermalization of a disordered dipolar spin system in diamond [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(2): 023601.
- [20] Delgado D, Vila R. Statistical Molecular Dynamics study of displacement energies in diamond [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 419(1-3): 32-38.
- [21] Neff M, Kononenko T V, Pimenov S M, et al. Femtosecond laser writing of buried graphitic structures in bulk diamond [J]. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 2009, 97(3): 543.
- [22] Yamamoto T, Umeda T, Watanabe S, et al. Extending spin coherence times of diamond qubits by high-temperature annealing [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(7): 075206.
- [23] Eaton S M, Hadden J P, Bharadwaj V, et al. Quantum micro-nano devices fabricated in diamond by femtosecond laser and ion irradiation [J]. *Advanced Quantum Technologies*, 2019, 2(5-6): 1900006.
- [24] Schirhagl R, Chang K, Loretz M, et al. Nitrogen-vacancy centers in diamond: Nanoscale sensors for physics and biology [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2014, 65: 83-105.
- [25] Kononenko V V, Vlasov I I, Gololobov V M, et al. Nitrogen-vacancy defects in diamond produced by femtosecond laser nanoablation technique [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(8): 1-5.
- [26] Liu Y, Chen G, Song M, et al. Fabrication of nitrogen vacancy color centers by femtosecond pulse laser illumination [J]. *Optics Express*, 2013, 21(10): 12843-12848.
- [27] Rong Y, Cheng K, Ju Z, et al. Bright near-surface silicon vacancy centers in diamond fabricated by femtosecond laser ablation [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(15): 3793-3796.
- [28] Lagomarsino S, Sciortino S, Obreshkov B, et al. Photoionization of monocrystalline CVD diamond irradiated with ultrashort intense laser pulse [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(8): 085128.
- [29] Chen Y C, Salter P S, Knauer S, et al. Laser writing of coherent colour centres in diamond [J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(2): 77-80.
- [30] Chen Y-C, Griffiths B, Weng L, et al. Laser writing of individual nitrogen-vacancy defects in diamond with near-unity yield [J]. *Optica*, 2019, 6(5): 662.
- [31] Sotillo B, Bharadwaj V, Hadden J P, et al. Diamond photonics platform enabled by femtosecond laser writing [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 35566.
- [32] Sotillo B, Bharadwaj V, Hadden J, et al. Visible to infrared diamond photonics enabled by focused femtosecond laser pulses [J]. *Micromachines*, 2017, 8(2): 60.
- [33] Sotillo B, Chiappini A, Bharadwaj V, et al. Polarized micro-Raman studies of femtosecond laser written stress-induced optical waveguides in diamond [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(3): 031109.
- [34] Shimotsuma Y. Three-dimensional nanostructuring of transparent materials by the femtosecond laser irradiation [J]. *Journal of Laser Micro*, 2006, 1(3): 181-184.
- [35] Simmonds R D, Salter P S, Jesacher A, et al. Three dimensional laser microfabrication in diamond using a dual adaptive optics system [J]. *Optics Express*, 2011, 19(24): 24122-24128.
- [36] Sun Y, Dou J, Xu M, et al. Research on the mechanism of micromachining of CVD diamond by femtosecond laser [J]. *Ferroelectrics*, 2019, 549(1): 266-275.
- [37] Booth M J, Forcolin G T, Grilj V, et al. Study of cubic and hexagonal cell geometries of a 3D diamond detector with a proton micro-beam [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 77: 137-145.
- [38] S. A. Murphy, Booth M, Li L, et al. Laser processing in 3D diamond detectors [J]. *Nuclear Inst & Methods in Physics Research A*, 2017, 845(11): 136-138.
- [39] Khomich A A, Ashikalieva K K, Bolshakov A P, et al. Very long laser-induced graphitic pillars buried in single-crystal CVD-diamond for 3D detectors realization [J]. *Diamond & Related Materials*, 2018, 90: 84-92.
- [40] Bharadwaj V, Wang Y, Fernandez T T, et al. Femtosecond laser written diamond waveguides: A step towards integrated

- photonics in the far infrared [J]. *Optical Materials*, 2018, 85: 183-185.
- [41] Hanafi H, Kroesen S, Lewes-Malandrakis G, et al. Polycrystalline diamond photonic waveguides realized by femtosecond laser lithography [J]. *Optical Materials Express*, 2019, 9(7): 003109.
- [42] Courvoisier A, Booth M J, Salter P S. Inscription of 3D waveguides in diamond using an ultrafast laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(3): 031109.
- [43] Bharadwaj V, Courvoisier A, Fernandez T T, et al. Femtosecond laser inscription of Bragg grating waveguides in bulk diamond [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(17): 3451-3453.
- [44] Girolami M, Conte G, Trucchi D M, et al. Investigation with β -particles and protons of buried graphite pillars in single-crystal CVD diamond [J]. *Diamond & Related Materials*, 2018, 84(1): 10.