

УДК 535.361

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГЛОБУЛЯРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

В. С. Горелик, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров,
Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, Р. А. Чаниева, А. Р. Шарипов

Проведена характеристика полученных образцов по спектрам отражения и пропускания широкополосного излучения видимого диапазона и сделана оценка объёмной доли веществ, вводимых в поры искусственных опалов. Обнаружено, что введение в поры опала твердотельных наночастиц с отрицательной действительной частью диэлектрической проницаемости приводит к уменьшению эффективного показателя преломления и коротковолновому сдвигу спектрального положения стоп-зоны в искусственном опале.

Ключевые слова: глобулярный фотонный кристалл, лазер, абляция, кремний, золото, поры, искусственный опал, фемтосекундный импульс.

Фотонный кристалл – это материал, внутренняя структура которого характеризуется наличием пространственной периодичности, существенно превышающей атомные размеры. В частности, период решетки фотонного кристалла может быть сравнимым с длиной волны видимого или ультрафиолетового излучения. В настоящее время активно ведутся работы по оптимизации технологии получения различных типов фотонных кристаллов и исследованию их физических свойств. На основе создаваемых фотонных кристаллов разрабатываются новые оптические приборы: спектральные фильтры, высокодобротные резонаторы, селективные зеркала, оптические сенсоры и т.д.

Одно из главных свойств фотонных кристаллов – наличие разрешенных и запрещенных фотонных зон (стоп-зон). Если на поверхность кристалла падает излучение,

Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru.

соответствующее запрещенной зоне, то оно отражается от этой поверхности. Большой научный и прикладной интерес представляют глобулярные фотонные кристаллы, сформированные из моноразмерных наноглобул – шаров одинакового диаметра. В последнее время была развита технология получения глобулярных фотонных кристаллов на основе искусственных опалов, состоящих из плотноупакованных глобул аморфного кварца с фиксированным диаметром в диапазоне $D = 200 - 400$ нм. Между кварцевыми глобулами искусственных опалов имеются тетраэдрические и октаэдрические пустоты, которые могут быть заполнены воздухом или каким-либо другим веществом.

В первых работах, посвящённых исследованию оптических свойств искусственных опалов, были изучены образцы, в порах которых находился воздух [1–4]. Были исследованы спектры пропускания и отражения таких фотонных кристаллов и получена информация об их структуре и спектральных характеристиках запрещённых и разрешённых зон. Присутствие пор в искусственных опалах открывает возможность для их заполнения разнообразными материалами: диэлектриками, сегнетоэлектриками, магнетиками, металлами и даже сверхпроводниками. Простейшая технология введения инородных веществ в поры искусственных опалов состоит в их пропитке жидкостями, смачивающими кварц: водой, спиртами. Другой способ основан на введении под давлением в поры фотонного кристалла расплава вещества, температура которого существенно меньше температуры размягчения аморфного кварца. Следует отметить, что такой способ оказывается применимым лишь в том случае, когда расплав смачивает поверхность кварца. Известны также методики, основанные на использовании химических процессов, конечным результатом которых является формирование конечного продукта химических реакций внутри пор искусственного опала [5, 6]. Недостатком таких методик является присутствие неконтролируемых промежуточных соединений внутри фотонного кристалла. Упомянутые химические методы не позволяют решить обсуждаемую задачу для многих классов практически важных веществ: кремния; германия; тугоплавких и труднорастворимых в жидкостях металлов.

В работах [7, 8] была развита новая технология введения материалов в поры искусственных опалов – метод лазерной имплантации. Такая методика основана на введении в поры фотонного кристалла легкоплавких соединений в результате распыления тонкого слоя вещества под действием сильно им поглощаемого мощного лазерного импульсного излучения.

В данной работе была поставлена задача дальнейшего развития лазерного метода введения вещества в поры трёхмерного фотонного кристалла. Разрабатываемая нами

методика основана на процессе лазерной абляции [9–12] с поверхности твердого тела, находящегося в жидкой среде под действием лазерных импульсов фемтосекундной длительности, сопровождаемым выделением наночастиц. Далее поры глобулярного фотонного кристалла (искусственного опала) пропитываются полученной взвесью наночастиц внедряемого вещества с целью создания новых типов гибридных фотонных кристаллов: “диэлектрик-металл”, “диэлектрик-полупроводник”, “диэлектрик-сегнетоэлектрик”, “диэлектрик-магнетик” и т.д.

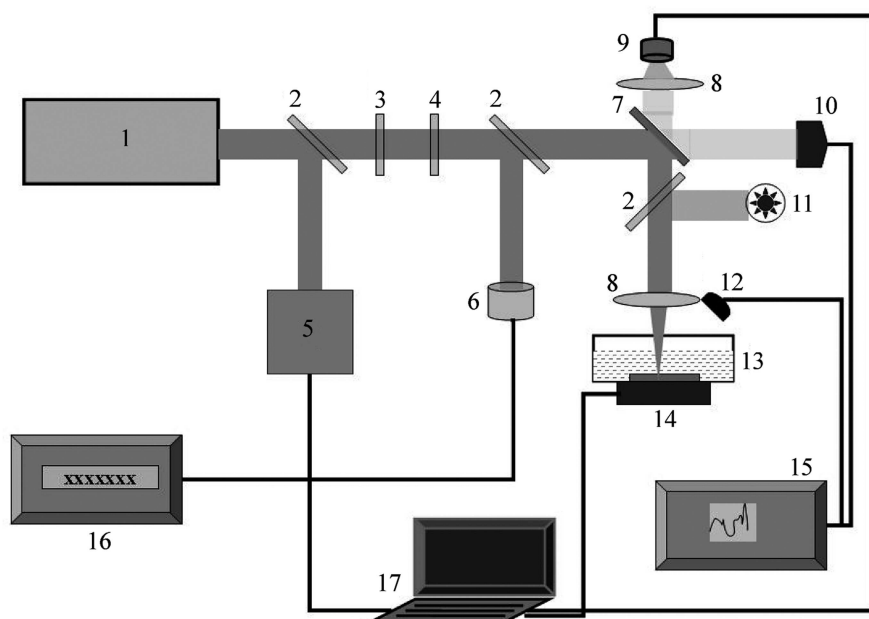


Рис. 1: Экспериментальная установка для осуществления процессов лазерной абляции наночастиц твердотельных мишеней в жидкость под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов: 1 – титан-сапфировый лазер, 2 – делитель пучка, 3 – дифракционный ослабитель, 4 – поляризационный ослабитель, 5 – автокоррелятор, 6 – измеритель энергии, 7 – зеркало, 8 – линза, 9 – ПЗС камера, 10 – быстрый фотодиод, 11 – лампа подсветки, 12 – ультразвуковой датчик, 13 – кювета с изопропанолом и облучаемой пластинкой, 14 – трехмерный моторизованный столик, 15 – цифровой осциллограф, 16 – цифровой индикатор, 17 – управляющий компьютер.

Для получения наночастиц веществ, вводимых в дальнейшем в поры искусственных опалов, была создана установка, в которой в качестве источника лазерного излучения использовался фемтосекундный титан-сапфировый лазер (“Авеста Проект”). Лазер генерировал импульсы излучения (центральная длина волны – 744 нм, ширина

полосы генерации на полувысоте – около 15 нм) длительностью около 80 фс (на полувысоте), поперечное пространственное распределение лазерного поля соответствовало TEM_{00} моде [13], при этом максимальная энергия импульса составляла 4 мДж. Энергия лазерных импульсов регулировалась и контролировалась, соответственно, с помощью отражательного поляризационного ослабителя (Авеста Проект) и калиброванного фотодиода DET-210 (Thorlab), засвечиваемого слабым лазерным бликом через поворотное диэлектрическое зеркало. Лазерное излучение при нормальном падении фокусировалось в пятно диаметром около 1.0 мм на поверхности твердотельной мишени, находящейся в кювете под небольшим (около 5 мм) слоем изопропилового спирта. В качестве мишеней использовались тонкие пластинки кремния или золотой фольги. Кювета была расположена на трехмерной моторизованной подвижке с компьютерным управлением (см. рис. 1). Нарботка наночастиц производилась путем сканирования поверхности мишени со скоростью движения 2 мкм/с в течение 3–5 часов.

Под действием интенсивных лазерных импульсов ($10\text{--}50 \text{ Дж/см}^2$) происходили процессы лазерной абляции наночастиц с поверхности твердотельной мишени в объём жидкости с образованием взвеси твердотельных наночастиц различных размеров, причем цвет жидкости значительно менялся. Взвесь золотых наночастиц в изопропиловом спирте приобретала характерный розовый оттенок, а взвесь наночастиц кремния – черный.

Образцы искусственных опалов состояли из монодисперсных глобул размером 230–260 нм. При этом коэффициент заполнения η фотонного кристалла глобулами кварца составлял 0.74. Исследуемые искусственные опалы представляли собой плоскопараллельные пластины с размерами $1 \times 1 \times 0.3 \text{ см}^3$. Наибольшая грань соответствовала естественной поверхности роста (111) фотонного кристалла, для которой характерно присутствие наименьшего числа дефектов. Пропитка кристаллов проводилась путем многократного нанесения капель взвеси наночастиц на торцы образца с последующим их впитыванием и выпариванием растворителя. В результате образец слегка изменял свой цвет в отраженном свете. Так как размеры каналов, соединяющих поры фотонного кристалла, составляют ~ 10 нм, внутрь глобулярного фотонного кристалла проникали вместе с жидкостью лишь наночастицы, размер которых не превышал 10 нм.

Образцы искусственных опалов, поры которых были заполнены наночастицами золота или кремния, анализировались путем регистрации их спектров отражения или пропускания, позволяющих установить положение запрещённой фотонной зоны и её спектральные характеристики: интенсивность отражённого или прошедшего излуче-

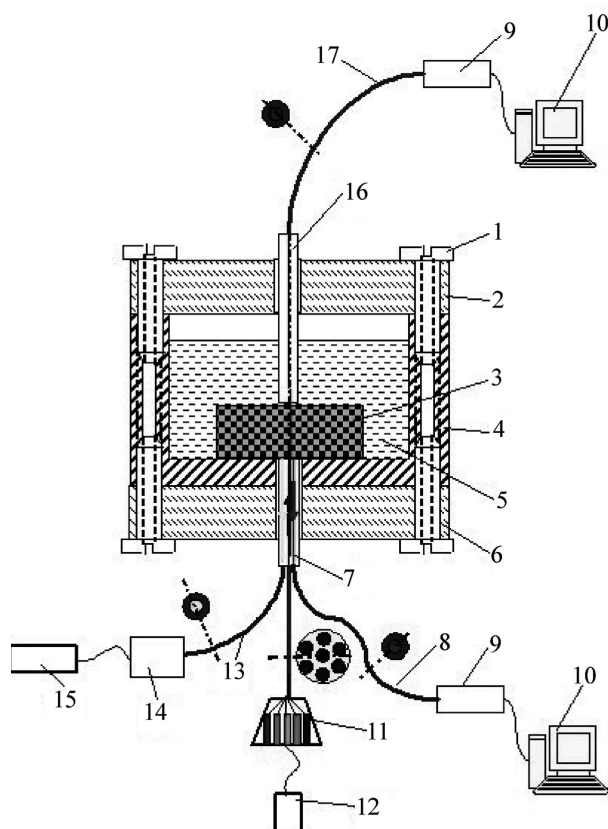


Рис. 2: Принципиальная схема установки для характеристики образцов искусственных опалов, заполненных диэлектриками или металлами: 1 – винты, 2 – верхняя тефлоновая крышка, 3 – фотонный кристалл, 4 – кювета, 5 – жидкость, 6 – нижняя тефлоновая крышка, 7 – световолоконный зонд, 8 – световод, 9 – спектрометр, 10 – компьютер, 11 – блок светодиодов, 12 – блок питания светодиодов, 13 – световод, 14 – галогеновая лампа, 15 – блок питания лампы, 16 – зонд “на пропускание”, 17 – световод.

ния, ширину запрещённой зоны, присутствие дополнительных компонентов в спектре, сдвиг положения запрещённой зоны в допированном образце по сравнению с исходным фотонным кристаллом. Измерение спектров отражения от исходных и допированных фотонных кристаллов проводилось при нормальном падении излучения сплошного спектра галогенной лампы на поверхность (111) кристалла. При этом использовалась методика с трёхканальным волоконно-оптическим зондом и мини-спектрометром типа FSD8 или FSD9 для регистрации и обработки спектров отражения (см. рис. 2), подробно изложенная ранее в работах [14–19].

На рис. 3 представлены спектры отражения искусственного опала, пропитанного водой и взвесью наночастиц золота. В результате заполнения пор искусственного опала золотыми наночастицами наблюдался сдвиг максимума в спектре отражённого излучения в ультрафиолетовую область спектра более чем на 10 нм. Для образца, пропитанного золем, полученным при увеличенном времени процесса абляции золотых наночастиц, полоса в спектре отражения, соответствующая стоп-зоне, сильнее сдвигалась в коротковолновую область (кривая 3 на рис. 3).

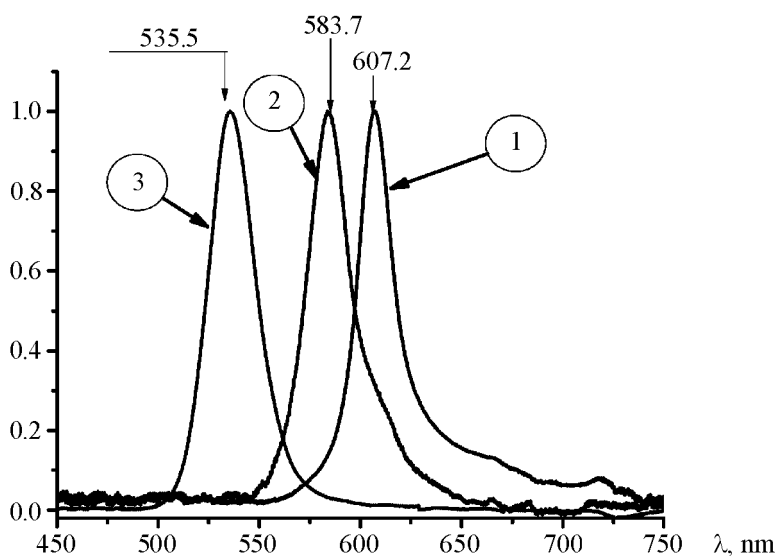


Рис. 3: Спектры отражения исходного искусственного опала, пропитанного водой (1), и опалов, пропитанных водой и золотыми наночастицами (2, 3); спектр (3) получен для образца, пропитанного золем золотых наночастиц, при большем времени процесса абляции.

На рис. 4 представлены спектры исходного искусственного опала, заполненного воздухом (кривая 1), пропитанного водой исходного опала (кривая 2) и опала, пропитанного золем кремниевых наночастиц (кривая 3). Как видно из этого рисунка, при внедрении в глобулярный фотонный кристалл наночастиц кремния наблюдается, как и в случае золота, сдвиг пика отражения в коротковолновую область. Такой результат может свидетельствовать о металлизации кремния под действием фемтосекундных лазерных импульсов.

Для объяснения наблюдаемых особенностей в спектрах отражения используем известное соотношение для значения длины волны максимума λ_m в спектре отражения широкополосного излучения при нормальном падении на поверхность фотонного кри-

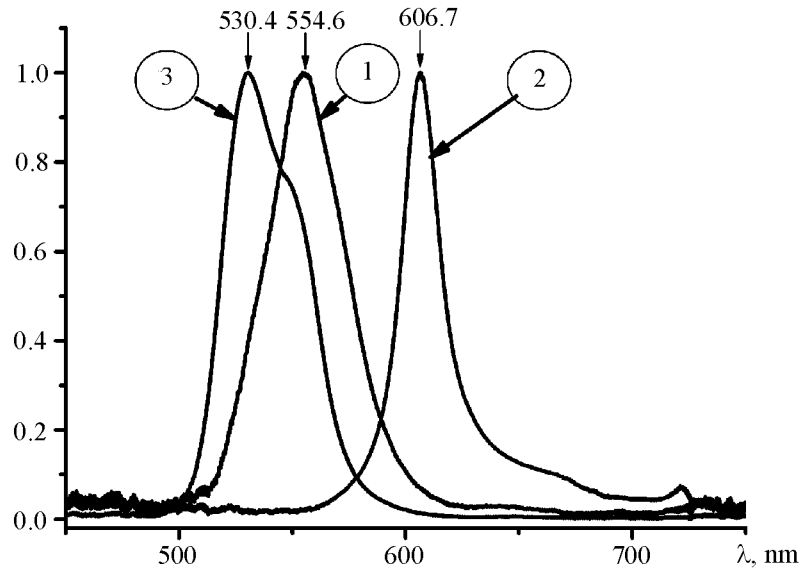


Рис. 4: Спектры исходного опала (1) с порами, заполненными воздухом; исходного опала, пропитанного водой (2), и опала, пропитанного золею наночастиц кремния в воде (3).

сталла, задающее соответствующее положение запрещённой зоны (“стоп-зоны”) фотонного кристалла:

$$2a\bar{n} = \lambda_m. \quad (1)$$

Здесь \bar{n} – эффективный показатель преломления, $a = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ – период кристаллической решётки, D – диаметр глобул искусственного опала.

Если поры искусственного опала заполнены воздухом, то эффективный показатель преломления вычисляется из соотношения:

$$\bar{n}^2 = n_1^2\eta + n_2^2(1 - \eta). \quad (2)$$

При этом $\eta = 0.74$ – коэффициент заполнения фотонного кристалла глобулами кварца, $n_1 = 1.47$ – показатель преломления кремнезёма в сине-зелёной области спектра и $n_2 = 1.0$ – соответствующий показатель преломления воздуха.

Если поры искусственного опала заполнены золею наночастиц золота в воде, то величина эффективного показателя преломления удовлетворяет соотношению:

$$\bar{n}^2 = n_1^2\eta + n_2^2\delta + n_3^2(1 - \eta - \delta). \quad (3)$$

Здесь $n_2 = 1.33$ – соответствующий показатель преломления воды в этом же спектральном диапазоне и $n_3^2 = \epsilon = -7$ – действительная часть диэлектрической проницаемости

золота. Так как действительная часть диэлектрической проницаемости золота оказывается отрицательной, эффективный показатель преломления искусственного опала, заполненного золотом, оказывается меньше соответствующего значения для исходного искусственного опала, поры которого заполнены только воздухом. Таким образом, при заполнении пор опалов металлами следует ожидать коротковолнового сдвига спектрального положения запрещённой зоны. В случае заполнения пор опала водой следует ожидать сдвига положения максимума в спектре отражённого излучения в длинноволновую область. Величина такого сдвига, в соответствии с соотношениями (2), (3), зависит от значения показателя преломления вещества, внедрённого в поры опала. Как показывают оценки, объемная доля золота достигала 14%, а кремния – около 10%.

Таким образом, на основе использования технологии лазерной абляции наночастиц с поверхности твердотельных мишеней под действием интенсивных фемтосекундных импульсов лазерного излучения и последующей пропитки золем соответствующего вещества (золота или кремния) искусственных опалов были получены нанокompозитные фотонные кристаллы на базе искусственных опалов, допированные наночастицами золота и кремния. Вследствие того, что получен характерный для металлов сдвиг в коротковолновую область при малой длительности и незначительной величине энергии фемтосекундных лазерных импульсов, можно полагать, что в процессе лазерной абляции твердотельных наночастиц с поверхности твердотельной мишени в жидкость химический состав мишени практически не изменялся. Развита методика открывает возможность для получения новых нанокompозитных фотонных кристаллов типа “диэлектрик-металл” и “диэлектрик-полупроводник” на основе процессов лазерной абляции наночастиц твердотельных компонентов в жидкость под действием интенсивных фемтосекундных импульсов лазерного излучения.

Известно, что присутствие наночастиц золота в материальной среде приводит к локальному гигантскому увеличению эффективного электромагнитного поля из-за проявления свойств плазменных поляритонов в этих наночастицах. Введение наночастиц золота, а также наночастиц некоторых других металлов (серебра, платины, палладия, меди) в глобулярный фотонный кристалл открывает возможность для реализации эффектов гигантского усиления эффективного поля и субволновой локализации электромагнитной энергии внутри глобулярного фотонного кристалла, заполненного металлическими наночастицами.

Введение наночастиц кремния в поры искусственного фотонного кристалла расширяет возможности для создания новых типов кремниевых гетероструктур, представля-

ющих большой практический интерес для микроэлектроники.

Разработанная в данной работе технология также открывает возможность для создания новых нанокompозитных материалов с гибридными свойствами: диэлектриков-сегнетоэлектриков, диэлектриков-магнетиков, диэлектриков-полупроводников, диэлектриков-металлов, а также диэлектриков-сверхпроводников. Создание эффективно отражающих в заданной области спектра нанокompозитных фотонных кристаллов на основе кварцевых опаловых матриц представляет также интерес для конструирования новых типов оптических элементов: узкополосных зеркал, светофильтров и чувствительных сенсоров.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Гос. контракт № 16.513.11.3116), Программы Президиума РАН № 22, а также РФФИ (гранты № 10-02-00293, 10-02-90042, 10-02-90404, 11-02-00164 и 11-02-12092).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. С. Горелик, Л. И. Злобина, Т. В. Мурзина и др., Краткие сообщения по физике ФИАН, № 6, 3 (2004).
- [2] В. С. Горелик, В. Н. Моисеенко, Д. С. Подольский, Неорганические материалы **42**(8), 976 (2006).
- [3] К. С. Бортников, В. С. Горелик, А. А. Есаков, Неорганические материалы **43**(12), 1458 (2007).
- [4] В. С. Горелик, Квантовая электроника **37**, 409 (2007).
- [5] A. V. Kabashin and M. Meunier, Journal of Physics: Conference Series **59**, 354 (2007).
- [6] A. O. Rybaltovskii, Yu. S. Zavorotnyi, N. V. Minaev, et al., Russian Journal of Physical Chemistry B, **3**(7), 93 (2009).
- [7] В. С. Горелик, Ю. П. Войнов, В. Д. Зворыкин и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **37**(3), 3 (2010).
- [8] V. S. Gorelik, Yu. P. Voinov, V. D. Zvorykin, et al., Journal of Russian Laser Research **31**(1), 80 (2010).
- [9] A. V. Simakin, V. V. Voronov, N. A. Kirichenko, and G. A. Shafeev, Appl. Phys. A **79**, 1127 (2004).
- [10] A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, et al., Appl. Phys. A **79**, 803 (2004).
- [11] J.-P. Sylvestre, A. V. Kabashin, E. Sacher, and M. Meunier, Appl. Phys. **80**, 753 (2005).
- [12] N. G. Semaltianos, S. Logothetidis, W. Perrie, et al., Appl. Phys. A **95**, (2009).
- [13] Е. В. Голосов, В. И. Емельянов, А. А. Ионин и др., Неорганические материалы **44**(1), 64 (2008).

- [14] V. S. Gorelik, *Laser Physics* **18**(12), 1479 (2008).
- [15] В. С. Горелик, *Физика твёрдого тела* **51**(7), 1252 (2009).
- [16] V. S. Gorelik, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **49**, 33007 (2010).
- [17] В. В. Грязнов, В. С. Горелик, Н. И. Юрасов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **37**(5), 22 (2010).
- [18] В. С. Горелик, Ю. П. Войнов, Г. А. Емельченко, В. М. Масалов, *Неорганические материалы* **46**(5), 574 (2010).
- [19] В. М. Масалов, А. А. Жохов, В. С. Горелик и др., *Физика твердого тела* **52**(4), 740 (2010).

Поступила в редакцию 21 марта 2011 г.