

**ЛАЗЕРНАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ НИТРИТА НАТРИЯ  
В ПОРЫ ИСКУССТВЕННОГО ОПАЛА  
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ЛАЗЕРА  
НА ОБРАЗЦЫ ИСКУССТВЕННОГО ОПАЛА**

В. С. Горелик, Ю. П. Войнов, В. Д. Зворыкин,  
И. Г. Лебо, А. О. Левченко, Н. Н. Устиновский

*Представлены результаты экспериментов по введению (лазерной имплантации) сегнетоэлектрика  $\text{NaN}\text{O}_2$  в поры искусственного опала при воздействии излучения ультрафиолетового эксимерного лазера на тонкий порошковый слой нитрита натрия, нанесённый на поверхность искусственного опала. Проводится сопоставление спектров отражения широкополосного излучения от поверхности лазерно-имплантированных образцов со спектрами, полученными при отражении от чистых (исходных) опалов, от искусственных опалов, пропитанных насыщенным водным раствором нитрита натрия с последующим выпариванием растворителя, а также от образцов, в которых  $\text{NaN}\text{O}_2$  внедрялся непосредственно в виде расплава.*

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрик, фотонный кристалл, нанопоры, имплантация.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом ведутся исследования физических свойств фотонных кристаллов [1], созданных, в частности, на основе искусственных опалов [2]. С помощью таких фотонных кристаллов имеется возможность создавать новые оптические устройства: высокодобротные резонаторы, спектральные фильтры, селективные зеркала и т.д.

Введение (имплантация) сегнетоэлектриков в фотонные кристаллы позволяет создавать нелинейные материалы для квантовой электроники, у которых ряд оптических свойств будет сильно зависеть от температуры и параметров внешних воздействий (например, температуры или электрического поля).

Существуют различные возможности внедрения сегнетоэлектриков в объём фотонных кристаллов. Одним из методов является внедрение сегнетоэлектрика в фотонный кристалл в виде расплава, полученного при равновесном нагревании вещества [3,4]. Другим методом является пропитка искусственного опала насыщенным раствором соли сегнетоэлектрика с последующим выпариванием растворителя [3].

Перспективным направлением для решения такой задачи является также использование мощных лазерных импульсов. Лазеры применяются для обработки материалов уже достаточно длительное время. В Физическом институте им. П.Н. Лебедева были проведены исследования инициирования перехода “графит-алмаз” с помощью мощного ультрафиолетового (УФ) эксимерного лазера “ГАРПУН” [5] и ведутся исследования по лазерному отжигу тонких сегнетоэлектрических пленок [6]. Лазерное излучение создает кратковременный импульс давления и порождает волны сжатия (а в пределе – ударные волны), распространяющиеся в глубь образца, что должно способствовать внедрению сегнетоэлектрика в фотонный кристалл. Интенсивность излучения может резко изменяться за время действия лазерного импульса (1–10 нс). В связи с этим имеется возможность управлять температурным режимом и давлением в процессе формирования образца. При наложении двух когерентных лазерных пучков существует возможность создавать интерференционные структуры, то есть на расстоянии порядка половины длины волны (125 нм для КгF-лазера) существенно изменять интенсивность излучения и осуществлять тепловое и силовое воздействие на нанометровых масштабах. Лазерную обработку материалов можно осуществлять в условиях глубокого вакуума или в атмосфере благородных газов, то есть обеспечивать высокую технологическую чистоту процессов.

Целью настоящей работы являлось исследование оптических свойств образцов искусственных опалов, в поры которых был введён различными методами сегнетоэлектрик нитрит натрия. В частности, решалась задача исследования возможности лазерной имплантации в поры искусственного опала этого сегнетоэлектрика с помощью импульсного ультрафиолетового эксимерного (КгF) лазера.

*Результаты исследования спектров от искусственных опалов, заполненных сегнетоэлектриком нитритом натрия различными способами.* Были измерены спектры отражения от поверхности (111) искусственного опала для нескольких типов образцов: 1) для исходных кристаллов опала; 2) для кристаллов опала, пропитанных насыщенным раствором нитрита натрия с последующим выпариванием растворителя; 3) для кристаллов опала, в поры которых был введён нитрит натрия в виде расплава; 4) для

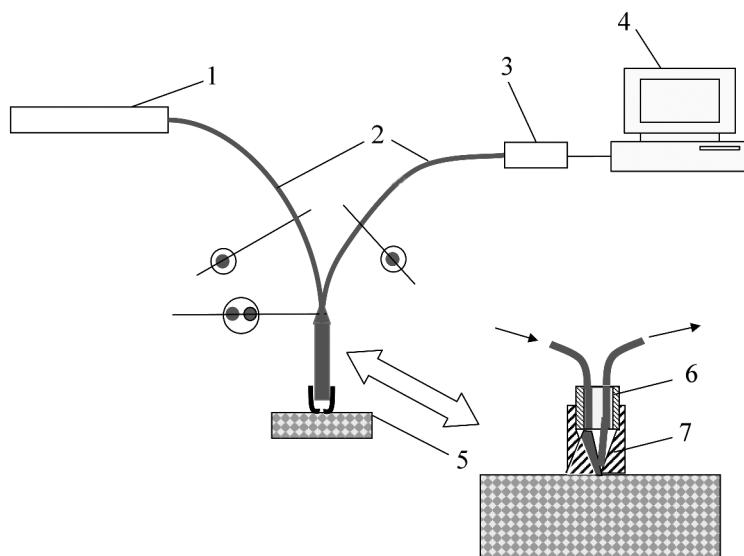


Рис. 1: Схема эксперимента для получения спектров отражения искусственных опалов с использованием галогенной лампы; 1 – галогенная лампа, 2 – световоды, 3 – мини-спектрограф, 4 – компьютер, 5 – фотонный кристалл, 6 – зонд, 7 – насадка.

образцов опала, на поверхности которых находилась плёнка нитрита натрия, подвергнутых лазерной имплантации с помощью ультрафиолетового лазера.

Исследования спектров отражения от поверхности и пропускания искусственных опалов проводились с использованием двух типов волоконно-оптических схем, представленных на рис. 1 и 2. В первом случае (см. рис. 1) излучение с непрерывным спектром от галогенной лампы 1 по световоду 2 подводилось к зонду 6, заканчивающемуся конусным каналом, контактирующим с поверхностью фотонного кристалла. Отражённое от поверхности фотонного кристалла излучение с помощью другого световода 2, близко расположенного к первому световоду, подавалось к миниспектрографу типа FSD8. Использование такой схемы позволяло получать локальный спектр отражения от поверхности искусственного опала с пространственным разрешением 0.1 мм, задаваемым выходным отверстием конуса зонда 6 (см. рис. 2).

Во втором случае (см. рис. 2) в торце зонда 6 присутствовали касающиеся друг друга световоды 2, непосредственно примыкающие к поверхности исследуемого фотонного кристалла. В этом случае излучение, отражённое от “стоп-зоны” вблизи поверхности фотонного кристалла, возвращалось к галогенной лампе; излучение с длинами волн, соответствующими разрешенной фотонной зоне, проникало в глубь фотонного кристалла

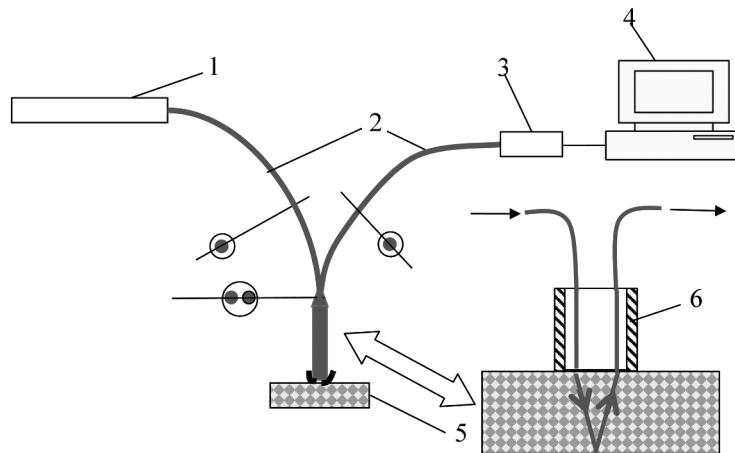


Рис. 2: Схема эксперимента для получения спектров пропускания искусственных опалов с использованием галогенной лампы; 1 - галогенная лампа, 2 - световоды, 3 - мини-спектрограф, 4 - компьютер, 5 - фотонный кристалл, 6 - зонд.

и отражалось от нескольких внутренних слоёв анализируемого кристалла (см. рис. 2). Прошедшее через несколько слоёв излучение с помощью второго световода подавалось к входной щели миниспектрометра 3. Таким образом, схема, представленная на рис. 2, позволяла получать спектры пропускания приповерхностных слоёв фотонного кристалла.

Рис. 3 иллюстрирует вид соответствующих спектров отражения (кривая 1) и пропускания (кривая 2) для исходного опала, в порах которого находился воздух. Диаметр глобул этого опала равнялся 300 нм. Как видно из этого рисунка, в спектре отражения наблюдается отчётливый максимум, положение которого соответствует центру стоп-зоны исследуемого фотонного кристалла. Соответственно в спектре пропускания наблюдается “провал” в области стоп-зоны, коррелирующий с положением максимума интенсивности в спектре отражения. На длине волны 483 нм обнаруживается максимум пропускания приповерхностных слоёв опала. Положение этого максимума в наблюдаемом спектре пропускания соответствует значению показателя преломления  $n = -1$ , при котором коэффициент отражения принимает минимальное значение. На рис. 4 приводятся соответствующие спектры отражения и пропускания для искусственного опала с диаметром глобул 230 нм. Как видно из этого рисунка, положение максимума в спектре отражения при уменьшении диаметра глобул смещается в коротковолновую область, по сравнению со спектром отражения, полученным для опала с диаметром глобул 300 нм.

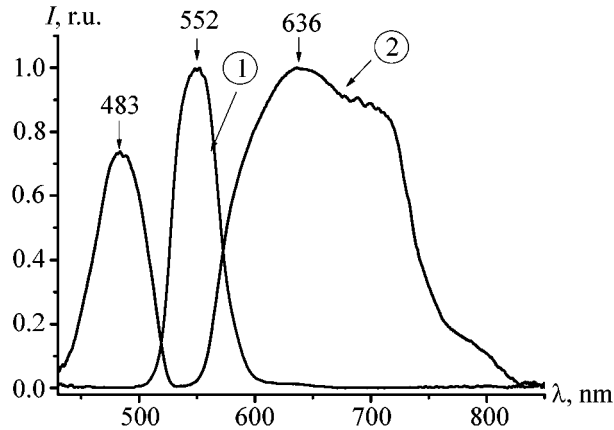


Рис. 3: Спектры отражения (1) и пропускания (2) исходного искусственного опала с диаметром глобул 300 нм.

Такой факт согласуется с известной формулой Брэгга, которая в данном случае имеет вид:

$$\lambda_{\max} = 2an_{ef}; \quad n_{ef}^2 = n_1^2\eta + n_2^2(1 - \eta). \quad (1)$$

Здесь  $\lambda_m$  – длина волны, соответствующая максимуму интенсивности отражения;  $a = \sqrt{\frac{2}{3}}D$  – период кристаллической решётки;  $D$  – диаметр глобул фотонного кристалла;  $n_{ef}$  – эффективный показатель преломления фотонного кристалла;  $n_1 = 1.47$  – показатель преломления аморфного кварца и  $n_2 = 1$  – показатель преломления воздуха;  $\eta = 0.26$  – объёмная доля пор в искусственном опале.

Лазерная обработка осуществлялась с помощью KrF-лазера фирмы “Lambda-Physik”, генерирующего импульсы длительностью 20 нс с частотой следования  $f = 1 - 10$  Гц. Длина волны излучения лазера равнялась 248 нм. Энергия  $E_{\text{las}}$  каждого лазерного импульса составляла 25–35 мДж.

Пятно фокусировки лазерного излучения имело форму прямоугольника с размерами сторон  $3 \times 1.6$  мм; плотность потока энергии на поверхности образца (флюенс) составляла  $F = 0.55 - 0.70$  Дж/см<sup>2</sup>. Использованный в нашей работе лазер являлся задающим генератором для мощной многокаскадной установки “ГАРПУН”, позволяющей на выходе генерировать импульс с энергией до 100 Дж и длительностью импульса до 100 нс [5, 6].

На рис. 5 представлена используемая схема эксперимента для осуществления лазерной имплантации нитрита натрия в поры искусственного опала. Лазерное облучение

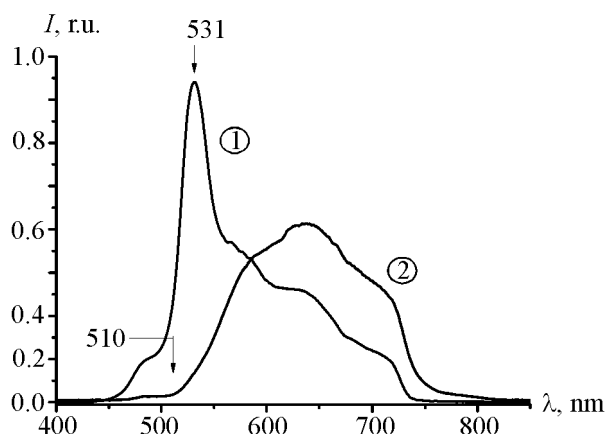


Рис. 4: Спектры отражения (1) и пропускания (2) исходного искусственного опала. Диаметр глобул исходного опала 230 нм.

проводилось в течение 5 мин импульсами с частотой следования 5 Гц. Образец опала вместе с плёнкой нитрита натрия помещался в кювету с окнами из плавленого кварца типа КУ (см. рис. 5). Такие окна были прозрачны для используемого ультрафиолетового излучения и не разрушались под действием лазерных импульсов.

Рис. 6 иллюстрирует вид спектров отражения (кривая 1) и пропускания (кривая 2) образца искусственного опала, заполненного нитритом натрия с использованием метода пропитки насыщенным раствором нитрита натрия в этаноле с последующим испарением растворителя. Как видно из сравнения спектров, представленных на рис. 5 и 6, при введении в фотонный кристалл нитрита натрия происходит сдвиг положения максимума отражения в длинноволновую область спектра. Это согласуется с формулой (1) в соответствии с возрастанием эффективного показателя преломления у заполненного нитритом натрия образца.

Рис. 7 иллюстрирует сопоставление результатов измерений спектров отражения для четырех типов образцов: 1) исходного кристаллического опала с диаметром глобул 230 нм; 2) опала, с нанесенной на его поверхность плёнкой  $\text{NaNO}_2$  и облученного циклом импульсов ультрафиолетового лазера; 3) опала с внедренным в его поры расплавом  $\text{NaNO}_2$ ; 4) опала, заполненного насыщенным раствором нитрита натрия с последующим выпариванием растворителя.

Как видно из сравнения спектров (1–4), представленных на рис. 7, на данном этапе метод введения расплава нитрита натрия в поры фотонного кристалла оказался

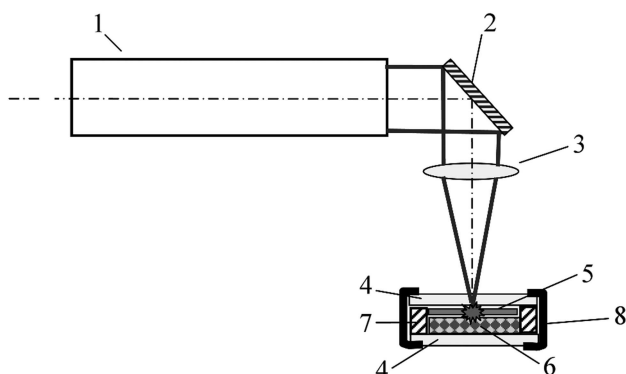


Рис. 5: Принципиальная схема лазерной имплантации сегнетоэлектрика в поры искусственного опала с нанесенной на его поверхность сегнетоэлектрической пленкой; 1 – лазер; 2 – поворотное зеркало; 3 – линза; 4 – кварцевое окно; 5 – тонкий слой имплантируемого вещества; 6 – фотонный кристалл, 7 – фторопластовая трубка; 8 – зажим.

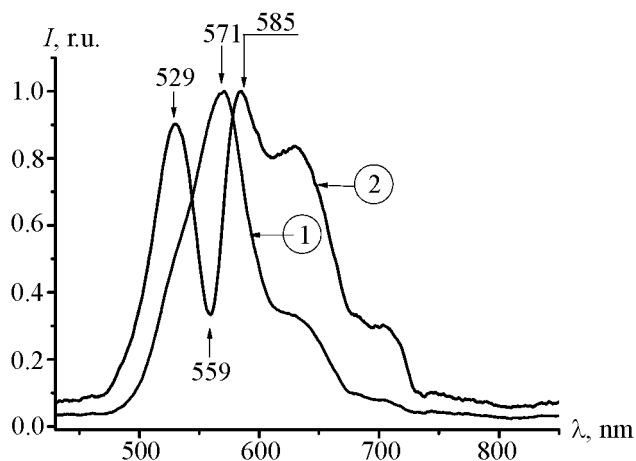


Рис. 6: Спектры отражения (1) и пропускания (2) искусственного опала, заполненного поликристаллами нитрита натрия после выпаривания насыщенного раствора нитрита натрия в этиловом спирте. Диаметр глобул исходного опала 230 нм.

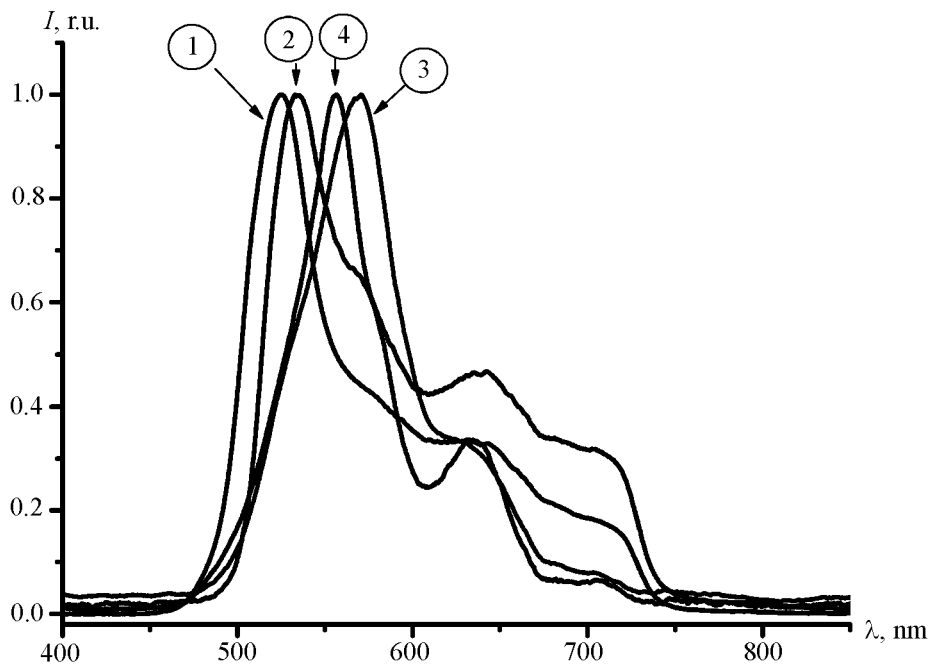


Рис. 7: Спектры отраженного излучения в зависимости от длины волны для четырех типов образцов: 1) исходного опала; 2) отожженного KтF-лазером образца, на поверхности которого была нанесена пленка  $\text{NaNO}_2$ ; 3) образца, заполненного расплавом  $\text{NaNO}_2$ ; 4) образца, заполненного нитритом натрия методом пропитки насыщенным раствором.

более эффективным, чем метод пропитки насыщенным раствором и метод лазерной имплантации. В случае введения расплава нитрита натрия наблюдается наибольший сдвиг положения максимума в спектре отражения (см. кривую 3 на рис. 4).

Таким образом, нами установлено, что при лазерной имплантации в поры глобулярного фотонного кристалла сегнетоэлектрика нитрита натрия обнаруживается изменение вида спектра отражения: максимум интенсивности в спектрах отражения лазерно-имплантированного образца смещается в длинноволновую область спектра по сравнению со спектром отражения исходного (незаполненного) опала. Такой результат согласуется с предсказаниями теории (см. формулу (1)), развитой для объяснения особенностей спектров отражения широкополосного излучения для искусственных опалов, обусловленных присутствием запрещенной фотонной зоны.



Как выяснилось из проведенных экспериментов, на данном этапе наиболее эффективным методом введения сегнетоэлектрика в поры опала оказался метод расплава сегнетоэлектрика. Для повышения степени заполнения пор нитритом натрия при лазерной имплантации требуется повышение энергии лазерных импульсов и увеличение длительности процесса лазерной имплантации. Оптимизация метода лазерной имплантации диэлектриков и металлов в поры искусственного опала представляется перспективной для решения задач введения в поры фотонного кристалла тугоплавких веществ, а также соединений, которые не растворяются в жидкостях, смачивающих кварц.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ NN 09-02-00582, 07-02-00106, 08-02-00114, 08-02-90020, 08-02-12032, а также Программы фундаментальных исследований Президиума РАН N 27.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [2] V. S. Gorelik, Laser Physics **18**(12), 1479 (2008).
- [3] В. С. Горелик, ФТТ **51**(7), 1252 (2009).
- [4] Л. И. Злобина, Ю. П. Войнов, Н. Ф. Габитова и др., ФТТ **51**(7), 1333 (2009).
- [5] V. D. Zvorykin, I. G. Lebo, Laser and Particle Beams **17**, 69 (1999).
- [6] I. G. Lebo, S. I. Kudryashov, K. A. Vorotilov, et al., Proc. of SPIE **6732**, 67320Q-1 (2007).

Поступила в редакцию 28 октября 2009 г.