

Вестник Российского фонда фундаментальных исследований

№ 3 (103) июль–сентябрь 2019 года

Основан в 1994 году

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати, рег. № 012620 от 03.06.1994

Сетевая версия зарегистрирована Роскомнадзором, рег. № ФС77-61404 от 10.04.2015

Учредитель

**Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Российский фонд фундаментальных исследований»**

Главный редактор В.Я. Панченко,
заместители главного редактора В.В. Квардаков и В.Н. Фридлянов

Редакционная коллегия:

В.П. Анаников, В.Б. Бетелин, К.Е. Дегтярев, И.Л. Еременко,
В.П. Кандидов, П.К. Кашкаров, В.П. Матвеев, Е.И. Моисеев,
А.С. Сигов, В.А. Ткачук, Р.В. Петров, И.Б. Федоров, Д.Р. Хохлов

Редакция:

Е.Б. Дубкова, И.А. Мосичева

Адрес редакции:

119334, г. Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (499) 995-16-05

e-mail: pressa@rfbr.ru



Russian Foundation for Basic Research Journal

N 3 (103) July–September 2019

Founded in 1994

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media, 012620 of 03.06.1994
(print) Registered by the Roskomnadzor FS77-61404 of 10.04.2015 (online)

The Founder Federal State Institution “Russian Foundation for Basic Research”

Editor-in-Chief V. Panchenko,
Deputy chief editors V. Kvardakov and V. Fridlyanov

Editorial Board:

V. Ananikov, V. Betelin, K. Degtyarev, I. Eremenko,
V. Kandidov, P. Kashkarov, V. Matveenko, E. Moiseev,
A. Sigov, V. Tkachuk, R. Petrov, I. Fedorov, D. Khokhlov

Editorial staff:

E. Dubkova, I. Mosicheva

Editorial address:

32a, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia
Tel.: (499) 995-16-05
e-mail: pressa@rfbr.ru

КОЛОНКА ТЕМАТИЧЕСКОГО РЕДАКТОРА

О редакторе тематического блока члене-корреспонденте РАН, профессоре В.Ф. Разумове ...	6
Аннотация к тематическому блоку. <i>В.Ф. Разумов</i>	8

**ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК:
СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ И ФОТОНИКИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Электронно-лучевая запись сегнетоэлектрических доменов на неполярных поверхностях кристаллов LiNbO_3 и оптических волноводах на неполярных поверхностях <i>Т.Р. Волк, Л.С. Коханчик, Р.В. Гайнутдинов, Я.В. Боднарчук, С.Д. Лавров</i>	14
Атомно-тонкие коллоидные нанолиты CdSe и CdTe : рост, кристаллическая структура и оптические свойства <i>Д.А. Куртина, Л.Д. Козина, А.В. Гаршев, Р.Б. Васильев</i>	26
Дифференцирование оптических сигналов с помощью диэлектрических ступенек на поверхности двумерного волновода <i>В.А. Сойфер, Л.Л. Досколович, Н.В. Головастиков, Е.А. Безус, Д.А. Быков</i>	35
Новые перспективные сверхпроводниковые материалы для высокочувствительных детекторов видимого и ИК диапазонов <i>Н.А. Титова, А.И. Кардакова, Н.А. Товпеко, Г.Н. Гольцман</i>	46
Нанокompозиты целлюлозы с ап-конверсионными люминофорами для фотоники: синтез, структура, оптические свойства <i>П.П. Федоров, А.А. Лугинина, С.В. Кузнецов</i>	59
Нанопатч-антенны как эволюция оптических антенн <i>А.В. Грициенко, С.П. Елисеев, Н.С. Курочкин, А.Г. Витухновский</i>	78
Вклад шумов различной природы в относительную нестабильность лазерных систем, стабилизированных по кремниевым оптическим резонаторам <i>Д.С. Крючков, К.С. Кудяров, Г.А. Вишнякова, Н.О. Жаднов, К.Ю. Хабарова, Н.Н. Колачевский</i>	93
4D-структурная динамика переходного состояния: свободные молекулы, кластеры и нанокристаллы <i>С.А. Асеев, Ю.А. Жабанов, А.А. Ищенко, В.О. Компанец, И.В. Кочкиков, А.Л. Малиновский, Б.Н. Миронов, А.А. Отлёттов, Е.А. Рябов, С.В. Чекалин</i>	107

THEMED ISSUE EDITOR'S COLUMN

About the Editor of the Themed Section RAS Corresponding Member Professor V.F. Razumov ...	7
Abstract of the Themed Section	11
<i>V.F. Razumov</i>	

THEMED SECTION:
MODERN METHODS OF CRYSTALLOGRAPHY AND PHOTONICS
FOR RESEARCH AND CREATION OF PERSPECTIVE MATERIALS
AND OPTICAL ELEMENTS

Electron-Beam Domain Patterning on the Nonpolar Surfaces of LiNbO₃ Crystals and in Optical Waveguides Formed on the Nonpolar Surfaces	14
<i>T.R. Volk, L.S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, Ya.V. Bodnarchuk, S.D. Lavrov</i>	
Atomically-Thin CdSe and CdTe Colloidal Nanosheets: Growth, Crystal Structure, and Optical Properties	26
<i>D.A. Kurtina, L.D. Kozina, A.V. Garshev, R.B. Vasiliev</i>	
Differentiation of Optical Signals with Dielectric Ridges on Top of a Slab Waveguide	35
<i>V.A. Soifer, L.L. Doskolovich, N.V. Golovastikov, E.A. Bezus, D.A. Bykov</i>	
Promising Superconducting Materials for Highly Sensitive Detectors of the Infrared and Terahertz Ranges	46
<i>N.A. Titova, A.I. Kardakova, N.A. Tovpeko, G.N. Goltsman</i>	
Nanocomposites of Cellulose with Up-Conversion Phosphors for Photonics: Synthesis, Structure, Optical Properties	59
<i>P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov</i>	
Nano-Patch Antennas as an Evolution of Optical Antennas	78
<i>A.V. Gritsenko, S.P. Eliseev, N.S. Kurochkin, A.G. Vitukhnovsky</i>	
Contribution of Different Noise Sources to the Relative Instability of Laser Systems Stabilized by External Silicon Cavities	93
<i>D.S. Kryuchkov, K.S. Kudayarov, G.A. Vishnyakova, N.O. Zhadnov, K.Yu. Khabarova, N.N. Kolachevsky</i>	
4D-Structural Dynamics of the Transition State: Free Molecules, Clusters and Nanocrystals	107
<i>S.A. Aseyev, Yu.A. Zhabanov, A.A. Ischenko, V.O. Kompanets, I.V. Kochikov, A.L. Malinovskii, B.N. Mironov, A.A. Otlyotov, E.A. Ryabov, S.V. Chekalin</i>	

Владимир Федорович Разумов родился 2 февраля 1948 г. в г. Хабаровске. В 1973 году окончил Московский физико-технический институт и был распределен на работу в Ногинский научный центр в Черногоровке в Отделение института химической физики АН СССР, где и продолжает работать по настоящее время в должности главного научного сотрудника, заведующего лабораторией фотоники наноразмерных структур.

В 1979 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, в 1993 году защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. В 2002 году получил звание профессора, а в 2003 году был избран членом-корреспондентом РАН по специальности «физическая химия» в Отделении химии и наук о материалах.

За время работы в ИПХФ РАН В.Ф. Разумов занимал должности инженера, младшего научного сотрудника, старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией, заведующего отделом фотохимии, заместителя директора.

С 1988 года начал активно заниматься преподавательской деятельностью в Московском физико-техническом институте, сначала на кафедре химической физики, затем на кафедре физики супрамолекулярных систем и нанофотоники. В 2018 году В.Ф. Разумову было присуждено звание Почетного профессора МФТИ. С 2010 он препода-

ет также в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова на факультете фундаментальной физико-химической инженерии.

В течение многих лет В.Ф. Разумов принимает активное участие в различных сферах деятельности Российской академии наук (РАН), в частности, был ответственным секретарем «Журнала научной и прикладной фотографии», заместителем Главного редактора, а затем и Главным редактором журнала «Химия высоких энергий», членом редколлегии журнала «Российские нанотехнологии», членом Редакционно-издательского совета РАН.

Принимал участие в работе различных научно-технических советов, комиссий и рабочих групп РАН, в том числе был членом Комиссии по нанотехнологиям РАН, членом Совета РАН по координации деятельности региональных отделений и региональных научных центров РАН, а также состоял членом рабочей группы при Правительственном совете по нанотехнологиям, являлся заместителем председателя Рабочей группы «Индустрия наносистем и материалов» при Научно-координационном совете Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы», членом Рабочей группы по науке и технологиям по направлению «Нанотехнологии» Российско-Американской Президентской комиссии.

В настоящее время В.Ф. Разумов входит в состав двух диссертационных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации и диссертационного совета МФТИ, а также является координатором секции экспертного совета РФФИ.

Владимир Федорович Разумов – известный ученый в области химической физики, автор 450 научных работ, 8 монографий и 12 патентов.

Сфера его научных интересов: фотоника молекулярных, супрамолекулярных и наноразмерных систем, исследование процессов структурообразования и самоорганизации в конденсированной фазе.

About the Editor of the Themed Section RAS Corresponding Member, Professor V.F. Razumov

Vladimir Fedorovich Razumov was born on February 2, 1948, in Khabarovsk. A graduate of Moscow Institute of Physics and Technology (1973), he was assigned to work at the Department of the Institute of Chem-

ical Physics of the Academy of Sciences of the USSR (Noginsk Scientific Center in Chernogolovka), where he continues to work as the Chief Researcher and Head of the Laboratory of Photonics of Nanosized Structures.

In 1979, he defended his PhD thesis for the Degree of Candidate of Physical and Mathematical Sci-

ную значимость кристаллографии и фотоники в современном обществе признала ЮНЕСКО, объявив 2014 год Годом кристаллографии, а 2015 год – Международным годом света и световых технологий. Современным трендом является, в частности, разработка новых информационно-оптических технологий, включающих солнечно-слепую и гиперспектральную технологии, интегральную, волоконную, адаптивную оптику, микро- и нанооптику, волноводную оптоэлектронику. Прогресс в этой области связан с внедрением новых материалов и технологий их создания и обработки. В последние годы при решении актуальных задач оптики и информатики происходит активное освоение диапазонов излучения, находящихся за пределами оптического, – от терагерцового до рентгеновского. Создание функциональных элементов для генерации, регистрации и управления такими излучениями требует новых подходов и представляет крайне актуальную на сегодняшний день задачу.

В научных проектах, осуществленных в рамках названной темы, получен ряд фундаментальных результатов, имеющих теоретическое и прикладное значения. По большинству из них в тематическом блоке настоящего выпуска представлены авторские статьи.

В статье Т.Р. Волк с соавторами «Электронно-лучевая запись сегнетоэлектрических доменов на неполярных поверхностях кристаллов LiNbO_3 и оптических волноводах на неполярных поверхностях» представлен обзор работ авторов по созданию доменов электронно-лучевым методом на неполярных поверхностях кристаллов LiNbO_3 и в планарных оптических волноводах, сформированных на неполярных поверхностях. Разработан подход, позволяющий контролировать параметры записанных структур (длину L_d и глубину T_d доменов, пространственный период Λ структур) путем варьирования условий облучения

(ускоряющего напряжения U , времени экспозиции t_{irr} , дозы облучения). В оптических волноводах согласование величины T_d с толщиной волновода D обеспечивает оптимальные величины волноводного преобразования во вторую гармонику.

В статье «Атомно-тонкие коллоидные нанолиты CdSe и CdTe : рост, кристаллическая структура и оптические свойства», представленной авторским коллективом под руководством Р.Б. Васильева, описаны основные особенности свойств нового класса коллоидных наночастиц с электронной структурой полупроводниковых квантовых ям – атомно-тонких нанолитов CdSe и CdTe с толщиной 1-2 нм и протяженными латеральными размерами в диапазоне 100–700 нм. Рассмотрены подходы к синтезу таких наноструктур растворными химическими методами. Описан новый эффект спонтанного сворачивания, индуцированного обменом лигандов.

В статье В.А. Сойфера с соавторами «Дифференцирование оптических сигналов с помощью диэлектрических ступенек на поверхности двумерного волновода» предложены две простые планарные структуры, позволяющие осуществлять пространственное дифференцирование профиля оптического пучка, распространяющегося в плоскопараллельном волноводе. Дифференциатор в пропускании состоит из одной субволновой диэлектрической ступеньки на поверхности волновода. Дифференциатор в отражении состоит из двух выемок на поверхности волновода. В обоих случаях дифференцирование осуществляется при наклонном падении и связано с возбуждением собственных мод исследуемых дифракционных структур, локализованных в ступеньке или в области между выемками. Описана возможность достижения требуемого соотношения между качеством дифференцирования и амплитудой продифференцированного пучка посредством управления добротностью возбуждаемых резонансов. Результаты численного моделирования демонстрируют высокое качество дифференцирования. Представленный дифференциатор может найти применение в сверхбыстрых системах полностью оптических вычислений и системах обработки оптических сигналов.

В статье Г.Н. Гольцмана с соавторами «Новые перспективные сверхпроводниковые материалы для высокочувствительных детекторов видимого и ИК диапазонов» внимание было направлено на исследовании неупругих процессов в таких сверхпроводящих материалах как поликристаллические сильно легированные бором пленки алмаза, сильно неупорядоченные пленки нитрида титана (TiN) и ультратонкие аморфные пленки вольфрама кремния (WSi). Полученные данные позволили нам опреде-

voltage U of scanning electron microscopy, EB-current I , the inserted charge Q). The domain depth T_d is controlled by U via the electron penetration depth; the domain length L_d increases linearly with Q owing to the domain frontal growth by the viscous friction law. In optical waveguides, the matching of the T_d value with the waveguide thickness D provides optimal values of the waveguide conversion to the second harmonic.

In the article “Atomically-Thin CdSe and CdTe Colloidal Nanosheets: Growth, Crystal Structure, and Optical Properties”, presented by the team of authors led by R.B. Vasiliev, the researchers describe the main features of a new class of colloidal nanoparticles with the electronic structure of semiconductor quantum wells – atomically-thin CdSe and CdTe nanosheets with a thickness of 1–2 nm and extended lateral sizes in the range of 100–700 nm. Approaches to the nanostructures synthesis by wet chemical methods are considered. A new effect of spontaneous folding induced by ligand exchange has been described.

The article “Differentiation of Optical Signals with Dielectric Ridges on Top of a Slab Waveguide” by V.A. Soifer with co-authors proposes two simple planar structures that enable spatial differentiation of the profile of optical beams propagating in a slab waveguide. The differentiator operating in transmission consists of a single subwavelength dielectric ridge on the surface of a slab waveguide. The differentiator operating in reflection consists of two grooves on the surface of a slab waveguide. In both cases, the differentiation is performed at oblique incidence of the beam and is associated with the resonant excitation of the considered structures eigenmodes localized at the ridge or at the ridge between two grooves. It is shown that the required balance between the differentiation quality and the amplitude of the differentiated beam can be achieved by manipulating the quality factor of the resonance. The presented numerical simulation results demonstrate high-quality differentiation. The proposed differentiator may find application in ultrafast analog computing and signal processing systems.

In the article “Promising Superconducting Materials for Highly Sensitive Detectors of the Infrared and Terahertz Ranges”, G.N. Goltsman with co-authors focuses on the study of inelastic processes in such materials as superconducting polycrystalline boron-doped diamond films, highly disordered titanium nitride (TiN) films and ultrathin amorphous tungsten silicon films (WSi). The experimental results, observed in the materials, allow to determine the temperature dependence of the energy relaxation time. The results are obtained for the materials of different thicknesses grown on different substrates. The estimation of some parameters of the superconducting detectors using experimental results

allows scientists to predict the applicability of these films for optimization of some types of superconducting detectors.

In the article “Nanocomposites of Cellulose with Up-Conversion Phosphors for Photonics: Synthesis, Structure, Optical Properties” by P.P. Fedorov, A.A. Luginina and S.V. Kuznetsov, synthesis of luminescent hydrophobic composite films, based on nanocellulose matrix with up-conversion $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ or $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ particles, is investigated. A series of stable dispersions of nanocrystals (CNC) and nanofibrils (CNF) of cellulose was obtained by combining the method of controlled acid hydrolysis with sulfuric acid and ultrasonic treatment. Stable dispersions of TEMPO-oxidized nanocellulose (TOCN) were obtained from suspension after prehydrolysis of powdered sulfate bleached wood pulp with hydrochloric acid and ultrasonic treatment using oxidation system 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)/NaBr/NaClO. The size distribution of cellulose nanoparticles in water dispersions was determined. Films were obtained from CNC and/or CNF and TOCN dispersions by molding, their optical transmission, surface morphology. Size and shape of nanoparticles were studied, the degree of polymerization, structure, crystallinity index of nanocellulose were determined. Flexible durable translucent composite films are obtained from homogeneous aqueous suspensions of CNC/CNF or TOCN and up-conversion particles. The hydrophobization conditions of the surface of composite films based on CNC/CNF and on TOCN are determined. The spectral-luminescent properties of the obtained hydrophobic composite films are studied. The resulting up-conversion hydrophobic composite films are intended for use as a potential material for photonics, in particular for the visualization of near-infrared laser radiation, as a fluorescent label, a fluorescent detector.

In the article “Nano-Patch Antennas as an Evolution of Optical Antennas”

Электронно-лучевая запись сегнетоэлектрических доменов на неполярных поверхностях кристаллов LiNbO_3 и оптических волноводах на неполярных поверхностях*

Т.Р. Волк, Л.С. Коханчик, Р.В. Гайнутдинов, Я.В. Боднарчук, С.Д. Лавров

Представлен обзор работ авторов по созданию доменов электронно-лучевым методом на неполярных поверхностях кристаллов LiNbO_3 и в планарных оптических волноводах, сформированных на неполярных поверхностях. Разработан подход, позволяющий контролировать параметры записанных структур (длину L_d и глубину T_d доменов, пространственный период Λ структур) путем варьирования условий облучения (ускоряющего напряжения U , времени экспозиции t_{irr} , дозы облучения). В оптических волноводах согласование величины T_d с толщиной волновода D обеспечивает оптимальные величины волноводного преобразования во вторую гармонику.

Ключевые слова: домены, электронно-лучевая запись, ниобат лития.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 13-02-12440, 16-29-11777 и 16-02-00439).

Введение

Регулярные доменные (или, что то же самое, периодически поляризованные структуры) используются в качестве преобразователей частоты оптического излучения в режиме фазового квазисинхронизма [1, 2]. Наиболее перспективным материалом для таких применений является ниобат лития LiNbO_3 благодаря уникальному набору и высоким значениям практически важных параметров. Практические возможности регулярных доменных структур (РДС) требуют разработки методов их создания. К числу таких методов относятся электронно-лучевая литография и атомно-силовая микроскопия (АСМ). Преимуществом этих методов является прежде всего возможность получения структур с периодом вплоть до субмикронного масштаба, востребованных задачами фотоники. Кроме того, эти бесконтактные методы позволяют избежать характерных для сегнетоэлектриков негативных краевых эффектов на границе электродов, наблюдаемых при применении

распространенного полевого способа создания РДС путем приложения внешнего поля к системе электродов, нанесенных на поверхность кристалла. Преимуществом этих методов, имеющим непосредственное отношение к данной работе, является возможность создания РДС на неполярных поверхностях сегнетоэлектрика. Такая геометрия оптимальна для некоторых волноводных оптических схем [3]. Имеется значительное число публикаций по электронно-лучевой (ЭЛ) записи доменов на полярной поверхности (ссылки в [4]), однако механизм возникновения нуклеации и роста доменов в этом случае остается неясным.

В данной работе суммированы результаты развиваемого нами ори-



ВОЛК

Татьяна Рафаиловна
профессор,
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
ФНИЦ «Кристаллография
и фотоника» РАН



КОХАНЧИК

Людмила Сергеевна
Институт проблем технологии
микроэлектроники и
особочистых материалов РАН



ГАЙНУТДИНОВ

Радмир Вильевич
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
ФНИЦ «Кристаллография
и фотоника» РАН



БОДНАРЧУК

Ядвига Викторовна
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
ФНИЦ «Кристаллография
и фотоника» РАН



ЛАВРОВ

Сергей Дмитриевич
МИРЭА – Российский
технологический университет

гинального подхода к созданию доменов ЭЛ методом на неполярной поверхности сегнетоэлектрика в [4, 7–13]. Помимо упомянутой выше практической важности, такая геометрия эксперимента создает удобство экспериментального исследования эволюции доменов, поскольку обеспечивает возможность трехмерной (3D-) характеристики создаваемых структур с применением комбинации зондовой микроскопии и объемных методов ГВГ микроскопии [8]. Будут обсуждены зависимости формирования доменных структур на неполярных поверхностях сегнетоэлектриков от условий облучения и некоторых свойств материала. Как упомянуто выше, подход развивается на примере базового материала фотоники LiNbO_3 . На основании полученных выводов была впервые реализована ЭЛ-запись доменов в других сегнетоэлектриках, что подтверждает общность развиваемого подхода. Рассмотрение проводится в рамках современной модели ЭЛ-зарядки диэлектриков (например, [14, 15]).

На рис. 1 схематически представлен процесс формирования домена при локальном облучении неполярной поверхности. Сходный процесс наблюдается под действием поля зонда АСМ, приложенного к неполярной поверхности [17]. Домен, зародившийся в точке облучения, прорастает фронтально вдоль полярной оси $+Z$ в тонком слое под действием тангенциальной компоненты поля пространственного заряда $E_r(z)$ (где r – цилиндрическая координата на X -поверхности), созданного ЭЛ в точке облучения. Домены иглообразны: $L \gg W$, где L – длина домена вдоль полярной оси, W – ширина в ортогональном направлении. Толщина (глубина) доменов T_d в направлении облучения обсуждается ниже. Схематическое представление записанного домена и его изображение, полученное методом микроскопии пьезоотклика (МПО), показаны на рис. 1b и с соответственно. Вели-

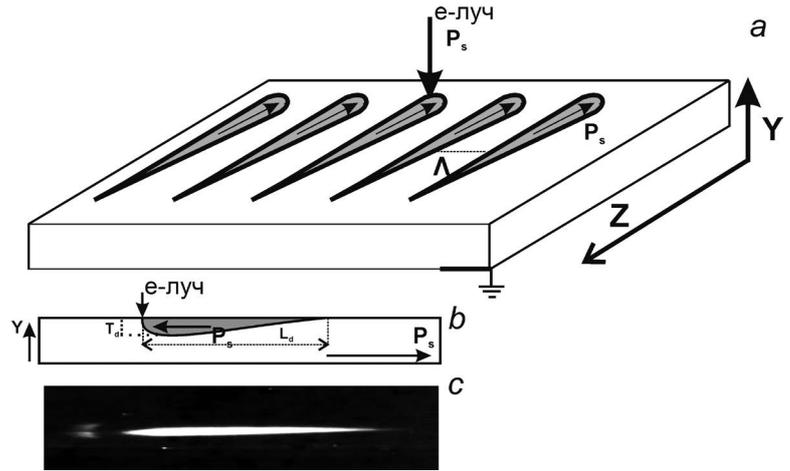


Рис. 1. Схема формирования домена при локальном облучении неполярной поверхности. а – Запись доменной «ребенки» путем пошагового перемещения e-луча (L – расстояние между точками облучения); б – сечение записанного домена в плоскости (100), иллюстрирующее уменьшение глубины домена T_d вдоль полярной оси; с – пример PFM-изображения записанного домена.

чина L определяется условиями и дозой облучения (подробнее обсуждается ниже). При последовательном смещении записывающего ЭЛ вдоль полярной оси на расстояния, меньшие или равные L , домены, возникающие в точках облучения, «схлопываются», образуя квазилинейный протяженный домен. Повторение такой операции при смещении луча на расстояние Λ в ортогональном направлении (X на рис. 1a) создает доменную решетку с периодом Λ .

Кратко обсудим процессы, происходящие в диэлектрике при электронном облучении [14, 15]. Характеристики возникающего поля определяются величинами ускоряющего напряжения U , внедренного заряда $Q = I \cdot t_{irr}$ и дозой облучения $D = Q/S$ (где t_{irr} и S – время экспозиции и площадь облучения, соответственно). Константой вещества, определяющей величину пространственного заряда, является коэффициент электронной эмиссии σ .

Кинетика формирования поля определяется выражением:

$$Q_{sc}(t) = Q_{sat} [1 - \exp(-t/\tau_{eff})], \quad (1)$$

где τ_{eff} – эмпирический параметр, связанный с процессами фотовозбуждения и захвата при облучении. Кинетика релаксации Q_{sc} выглядит как:

$$Q_{sc}(t) = Q_{sat} [\exp(-t/\tau_M)]. \quad (2)$$

В равновесии величина определяется уравнением баланса:

$$I = I_Q + I_L + I_\sigma, \quad (3)$$

где I – ток электронного луча, I_Q – ток смещения,

определяемый процессами перезарядки, I_L – ток утечки, обусловленный преимущественно утечкой заряда через объем, I – ток эмиссии. В равновесии вклад эмиссии может быть выражен как

$$Q_{sc} \sim It_{irr}(1-\sigma). \quad (4)$$

Уравнения (1) – (4) лежат в основе зависимости формирования доменов от условий облучения. Необходимо подчеркнуть, что влияние ускоряющего напряжения U на эти процессы в равновесном состоянии $t_{irr} > \tau_{eff}$ обусловлено лишь зависимостью $\sigma(U)$. Как показано ниже, в соответствии с моделью [14, 15] с ростом напряжения эмиссия уменьшается.

Ниже в рамках этого качественного описания будут показаны и обсуждены зависимости характеристик формирования доменов (длины L , толщины или, что то же самое, глубины домена T_d в точке облучения, скорости фронтального роста доменов $V_f = dL_d/dt_{irr}$) от параметров облучения (ускоряющего напряжения U , времени t_{irr} и дозы облучения D).

Экспериментальные условия

Исследовались образцы LiNbO_3 различных составов: нелегированный кристалл конгруэнтного состава (CLN); нефоторефрактивные составы LiNbO_3 -4ат.%Zn и LiNbO_3 -7.5ат.%Zn (обозначенные как LN-4Zn и LN-7.5Zn, соответственно); химически восстановленный CLN (обозначенный как RLN). Выбор составов обусловлен тем, что ранее было предложен механизм влияния нефоторефрактивных примесей и химического восстановления на процессы переноса заряда в CLN [1]. Таким образом, представлялось возможным качественно обсудить влияние ЭЛ на формирование доменов этих составов в рамках модели «собственной» дефектной структуры [27].

ЭЛ-запись доменов проводилась в РЭМ JSM-840 A; с помощью программы NanoMaker задавалась доза облучения и проводилось сканирование поверхности. Эксперименты проводились в интервале U от 5 до 25 кВ, ток e -луча I менялся от 0.1 до 3 нА, время t_{irr} от 10 мс до 2 с, площадь облучения составляла $S = 0.5$ мкм². Детали эксперимента представлены в [7–10]. На Y -поверхности записывались одиночные домены и структуры, обозначенные ниже как «гребенки» (рис. 1а), сформированные путем пошагового перемещения e -луча вдоль оси X на заданное расстояние Λ ; для данной гребенки условия экспозиции и Λ постоянны. Размеры доменов (L и T_d) измерялись с помощью микроскопии пьезоотклика (МПО) и конфокальной микроскопии генерации

второй гармоники (КМГВГ) в режиме на отражение. В качестве вспомогательного метода использовалось селективное химическое травление.

МПО-латеральные изображения были получены путем измерения электромеханического отклика:

$$H_{\omega} = \left[\frac{1}{k} \frac{dC}{dz} \left(\frac{V^{\uparrow} + V^{\downarrow}}{2} \right) \pm d_{15} \right] U_{ac}, \quad (5)$$

где d_{15} – пьезоэлектрический коэффициент, соответствующий используемому латеральному режиму, k – коэффициент жесткости зонда при условии, что его оба конца жестко закреплены (один в держателе, а другой контактирует с поверхностью образца); C – емкость зонд-образец; $(V^{\uparrow} + V^{\downarrow})/2$ – среднее значение контактной разности потенциалов между зондом и поверхностью образца; U_{ac} – переменное напряжение, прикладываемое между зондом и электродом нижней поверхности. Все измерения проводились на ACM NTEGRA PRIMA AFM (NT-MDT, Москва). Использовались Si-зонды с проводящим покрытием Ti/Pt (C21, Mikrosience, Czech. Republ.) с радиусом закругления острия $R \leq 40$ нм, жесткостью балки $k \sim 0.12$ Н/м (A-зонд) и резонансной частотой $f \sim 12$ кГц.

Основы метода КМГВГ изложены в [20–22]. Используемый подход, основанный на теории Клейнмана – Бойда [23], разработан для отражательного режима [8]. В схеме использовался титан-сапфировый лазер (TiF-100 Avesta project Russia), $\lambda = 800$ нм, частота повторений 100 МГц, длительность импульса 100 фс. Фокусировка пучка накачки и регистрация отраженного луча ВГ осуществлялись с помощью конфокального микроскопа (alpha300s+, WITec, Germany). Экспериментальные детали можно найти в [8].

Селективное химическое травление проводилось в растворе $\text{HF} + 2\text{HNO}_3$. Поскольку $-Y$ -поверхность LiNbO_3 травится быстрее, чем $+Y$ [24], после травления домены визуализировались в виде длинных

треугольных холмиков и желобков на $-Y$ - и $+Y$ -поверхностях соответственно. Высота холмиков определялась с помощью интерференционного микроскопа Axiorlan 2; глубина желобков определялась методом АСМ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Прежде всего необходимо подчеркнуть, что все созданные структуры стабильны и не обнаруживают деградации в течение месяцев (время наблюдения).

Согласно выражению (4), одним из факторов, определяющих величину внедренного заряда Q , является коэффициент эмиссии σ , который в свою очередь зависит от ускоряющего напряжения. На рис. 2 представлена полученная экспериментально зависимость $\sigma(U)$ для LiNbO_3 [11]. В первом приближении эта зависимость не зависит от состава сегнетоэлектрика.

«Стартовые» условия возникновения доменов

Домены возникают при некоторых «стартовых» условиях облучения, обозначенных U_{st} , I_{st} , Q_{st} и D_{st} . Необходимо подчеркнуть, что их величины заметно отличаются от U_{sp} , I_{sp} , Q_{st} и D_{st} , имеющих в литературе для полярных поверхностей LiNbO_3 и суммированных в нашей публикации [4].

На неполярной поверхности условиями возникновения являются следующие: $U \geq 5$ кВ, $I \geq 0.1$ нА, плотность тока $j \geq 2 \cdot 10^{10}$ пА/см², $Q_{st} \approx 5$ пКл, $D_{st} \approx 1000$ мкКл/см². Сходные характеристики наблюдаются в LiNbO_3 -4%ZnO. В RLN эти величины резко возрастают: $I \geq 1$ нА, $j = 2 \cdot 10^{11}$ пА/см²; стартовые характеристики $Q_{st} = 25$ пКл и $D_{st} = 5000$ мкКл/см², то есть в пять раз превышающие те же величины в CLN [4]. Согласно уравнению (3), увеличение Q_{st} в RLN определяется увеличением тока утечки, обусловленным увеличением G .

До последнего времени электронно-лучевая запись доменов исполь-

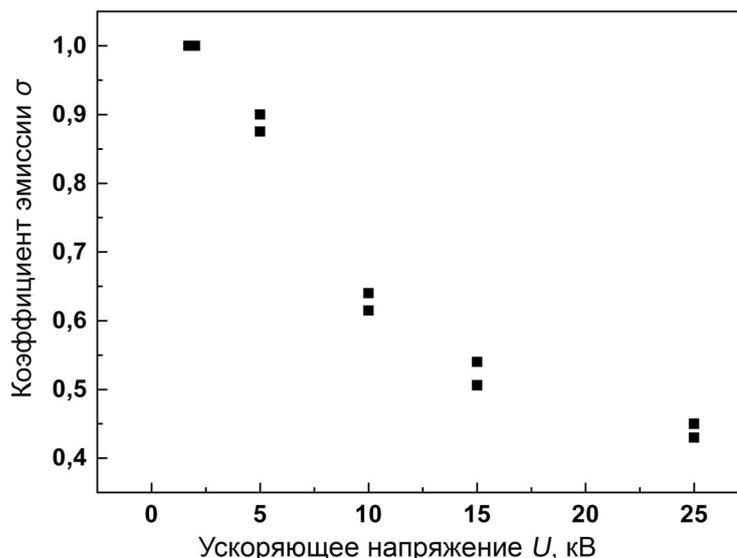


Рис. 2. Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии σ от ускоряющего напряжения U в исследуемых кристаллах CLN.

зовалась исключительно в LiNbO_3 и LiTaO_3 . Проведенное в RLN исследование показало возможность расширения возможностей метода. Его реализация в кристаллах с повышенной проводимостью достигается модификацией единственного параметра – плотности тока ЭЛ.

Глубина доменов T_d

Оценка T_d в точке облучения проводилась методом химического травления с последующим сканированием в контактном режиме АСМ. На рис. 3 показан пример профиля желобка травления вдоль оси X .

Подробное обсуждение величины T_d представлено в [8–11]. Было показано, что она определяется

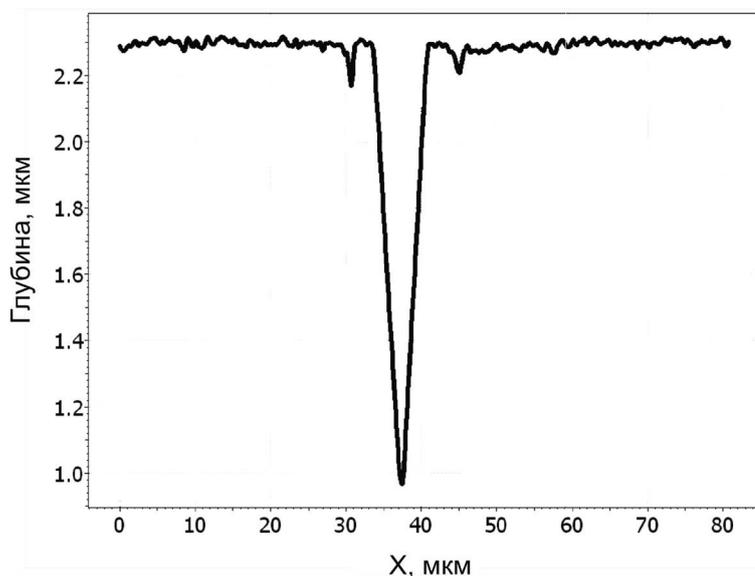


Рис. 3. Профиль канавки травления домена вдоль X -оси после облучения Y -поверхности ($U = 15$ кВ).

глубиной пробега R_e , которая в свою очередь зависит от напряжения U :

$$T_d = R_e = 79xU^{1.7}/\rho, \tag{6}$$

где $\rho = 4.65 \text{ г/см}^3$ для CLN. Полученная зависимость позволяет задавать глубину доменов путем варьирования U . Применимость этого подхода была подтверждена экспериментально в объемных кристаллах LiNbO_3 [8–11] и оптических волноводах He-LiNbO_3 и Ti-LiNbO_3 на неполярных поверхностях [12].

Поле E_{sc} спадает радиально по мере удаления от точки облучения, что сопровождается уменьшением толщины домена. Как следствие, домен имеет клинообразную форму с углом клина α , определяемым соотношением T_d/L_d , где L_d – длина домена вдоль полярного направления (ее экспозиционные зависимости обсуждаются ниже).

Наблюдения доменов методом КМГВГ обнаружили осцилляции интенсивности ГВГ $I_{2\omega}(z)$ вдоль оси доменов. Показано, что эти осцилляции обусловлены клинообразной формой доменов; период осцилляций определяется углом клина.

В рамках предложенного нами приближения для КМГВГ на отражение было получено выражение для поля ГВГ:

$$E_{2\omega} \propto \left(\chi_1 \int_{-y_f}^{-y_f+T_d} \frac{e^{i(\Delta k \cdot y)}}{1+i \cdot y/y_r} dy \right) + \left(\chi_2 \int_{-y_f-T_d}^{-y_f+D} \frac{e^{i(\Delta k \cdot y)}}{1+i \cdot y/y_r} dy \right), \tag{7}$$

где D – толщина кристалла, T_d – глубина домена, $E_{2\omega}$ – электрическое поле волны ВГ, y_f – расстояние фокуса от плоскости кристалла, y_r – рэлеевская длина, χ_1 и χ_2 – нелинейные восприимчивости переключенного домена и исходной (монодоменной) матрицы, соответственно; $\chi_2 = -\chi_1 = \chi_{33}$ (в данной геометрии).

Интенсивность ВГ $I_{2\omega} = (E_{2\omega})^2$. Из уравнения (7) была рассчитана зависимость интенсивности ВГ от длины домена $I_{2\omega}(z)$. Рассчитанные зависимости $I_{2\omega}(z)$ представлены на вставках *рис. 4*. Можно видеть осциллирующую зависимость интенсивности ВГ с периодом, уменьшающимся с увеличением T_d (то есть с увеличением угла клина).

Длина домена L_d

Длина домена определялась из PFM изображения, иллюстрируемого *рис. 1с*. На *рис. 5* приведены зависимости L_d от времени экспозиции в CLN, RLN и LN-4Zn. Общим свойством всех зависимостей является линейность $L_d(t_{irr})$ во всем интервале U от 5 до 25 кВ и I от 0.1 до 1 пА [7]. То же характерно для доменных решеток, записанных в оптических волноводах He-LiNbO_3 и Ti-LiNbO_3 [12]. В приближении зарядового равновесия эта линейность была интерпретирована [7] как результат роста доменов по закону вязкого трения:

$$V_f = \mu \cdot E, \tag{8}$$

где $V_f = dL_d/dt_{irr}$ – средняя скорость фронтального роста, μ подвижность доменных стенок (ДС), E – движущее поле. Этот закон описывает фронтальный рост доменов в высоких

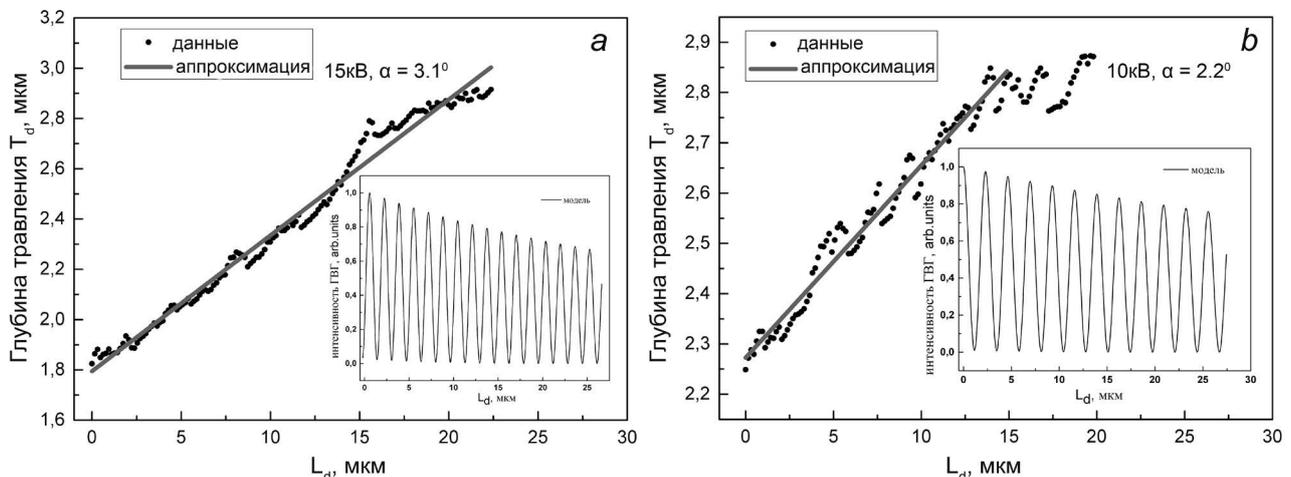


Рис. 4. Профили травления (точки) двух одиночных доменов, записанных при напряжении: а – 15 и б – 10 кВ ($t_p = 150 \text{ мс}$, $I = 100 \text{ пА}$); максимальная глубина травления наблюдается в облученной области (верхние части рисунков). Сплошными линиями показана линейная аппроксимация; оценка углов клина дает 3.1° и 2.2° соответственно.

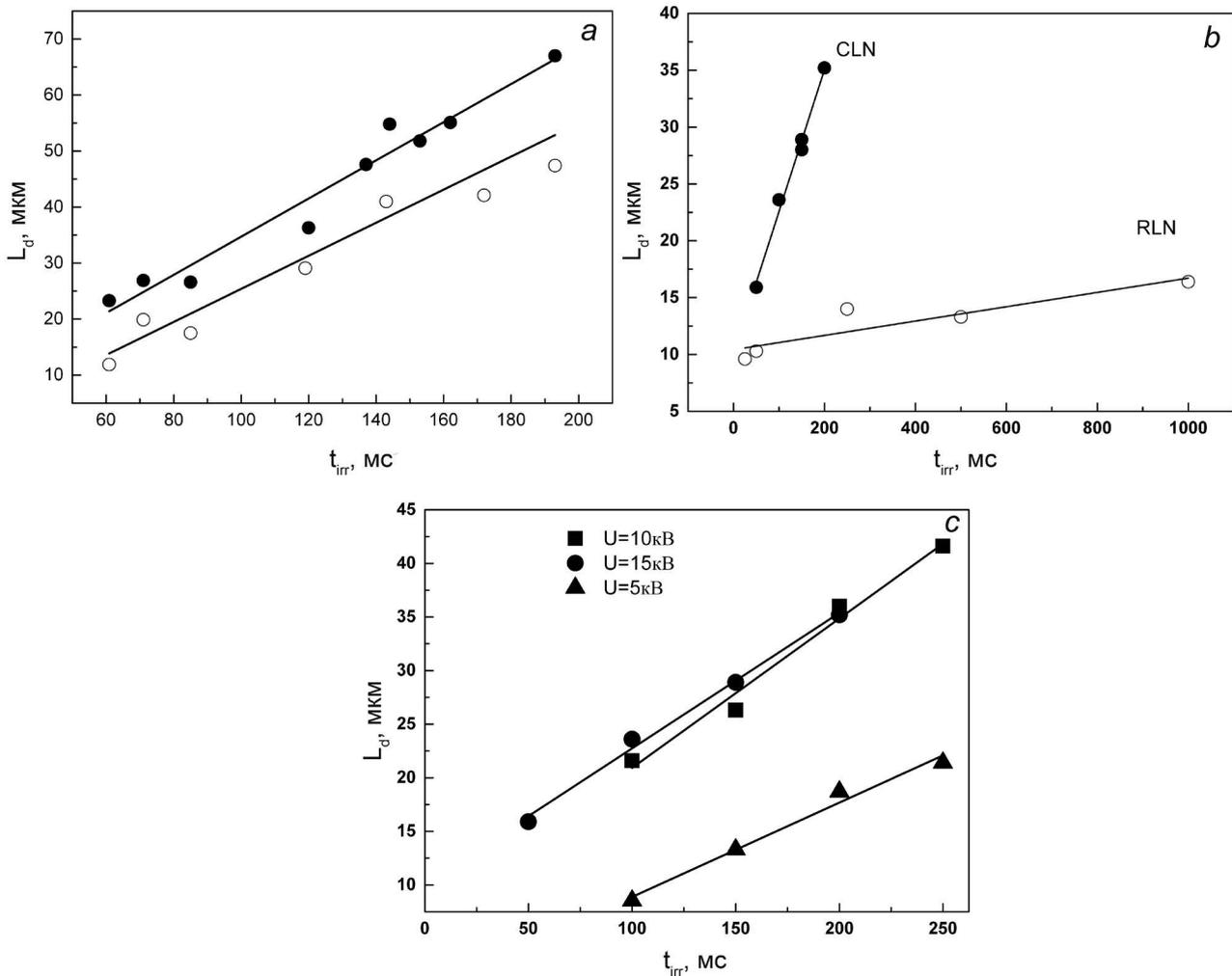


Рис. 5. Зависимость длины доменов от времени экспозиции в кристаллах LiNbO_3 . а - $L_d(t_{irr})$ в LN-4Zn (●) и CLN (○) (условия: $U = 25$ кВ, $I = 100$ нА); б - $L_d(t_{irr})$ в CLN (●) и RLN (○), зависимости были получены при $U = 15$ кВ и силе тока $I = 100$ нА для CLN и 1 нА для RLN; в - $L_d(t_{irr})$ в CLN для напряжения U , равного 15 (●), 10 (■) и 5 (▲) кВ при $I = 100$ нА. Сплошные линии - аппроксимация линейными функциями.

полей и предсказывает линейную зависимость длины домена от времени $L = V_f \cdot t$ (где t - время приложения поля). Как видно из рис. 5, эта зависимость выполняется.

Наклон $L_d(t_{irr})$ и величина L_d зависят от состава. L_d в RLN существенно ниже, чем в CLN. Так же, как и резкое увеличение стартовых величин Q_{st} и D_{st} в RLN, это обусловлено резким увеличением тока утечки I_L^{bulk} из-за увеличения проводимости G в RLN. Однако, как показано ниже, увеличение G является не единственной причиной резкого уменьшения L_d в RLN.

Сравним $L_d(t_{irr})$ в CLN для различных U (рис. 5с). Можно видеть сходство $L_d(t_{irr})$ для $U = 10$ и 15 кВ, тогда как L_d для $U = 5$ кВ в 2–2.5 раза ниже. Как следует из выражения (1), поле

E_{sc} в насыщении не зависит от U , то есть для всех U можно ожидать близости зависимостей $L_d(t_{irr})$.

Как видно из рис. 2, коэффициент эмиссии σ резко возрастает для $U = 5$ кВ. Подставим экспериментальные значения σ (рис. 2) в упрощенное выражение $Q_{sat} \sim I \cdot t_{irr} \cdot (1 - \sigma)$, оценим Q_{sat} для 5, 10 и 15 кВ ($I = 100$ пА, $t_{irr} = 200$ мс). Эти расчеты дают $Q_{sat} \approx (1.5-2)$ пКл для $U = 5$ кВ и $\approx (4.5-5)$ пКл для $U = 10$ кВ. Таким образом, Q_{sat} для $U = 5$ кВ оказываются в 2.5–3 раза ниже, чем для 10 кВ. Это соотношение находится в очень хорошем согласии с упомянутым выше соотношением величин L_d для напряжения 5 и 10 кВ (рис. 5с). В то же время $L_d(t_{irr})$ для $U = 10$ и 15 кВ практически идентичны благодаря очень близким величинам σ .

Остановимся коротко на особенностях длины доменов в доменных решетках. Было показано, что длина доменов в решетках заметно превышает L_d одиночных доменов [7]. Этот эффект объясняется следующим образом. Время памяти пространствен-

ного заряда Q_{sc} в точке облучения определяется временем диэлектрической релаксации $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/G$. В CLN $G = 10^{-16}-10^{-18}$ Ом⁻¹см⁻¹, то есть $\tau_M \geq 10^4-10^6$ с. Общее время записи решетки $t_{rec} \approx 100$ с. Таким образом, $t_{rec} \ll \tau_M$, то есть за время записи решетки Q_{sc} в каждой точке облучения сохраняется. В результате решетка записывается в суммарном поле $\vec{E} = \sum_{i=1}^n \vec{E}_i$ (где E_i – точечное поле). Согласно (8), запись в суммарном поле приводит к увеличению средней L_d в решетке по сравнению с одиночным доменом.

Упрощенное выражение для суммарного поля E_z на расстоянии L_d от ряда n точечных зарядов Q_{sc} , параллельного оси X , выглядит следующим образом:

$$E = \sum E_i = \sum \frac{2QL_d}{4\pi\epsilon\epsilon_0[L_d^2+(n_i\Lambda)^2]^{3/2}} = \frac{QL_d}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_{i=0}^n \frac{1}{[L_d^2+(n_i\Lambda)^2]^{3/2}} \quad (9)$$

Как следует из этого выражения, L_d в решетке увеличивается с уменьшением периода решетки Λ . Справедливость этого вывода подтверждена измерениями L_d в решетках с $\Lambda = 10$ и 30 мкм [7–10]: увеличение L_d в решетке с $\Lambda = 30$ мкм по сравнению с решеткой с $\Lambda = 10$ мкм находится в соответствии с выражением (9).

В отличие от CLN, в RLN этот эффект не наблюдается. В этом случае для $G = 10^{-11}-10^{-13}$ Ом⁻¹см⁻¹ время релаксации $\tau_M \leq 100$ с, что сопоставимо со временем записи t_{rec} (см. выше). Таким образом, в процессе записи локальные Q_{sc} в точках облучения деградируют и суммирование E_i не происходит.

Особенности записи доменов в оптических волноводах

На основе полученных результатов был разработан подход к электронно-лучевой записи доменов в оптических волноводах, сформированных на неполярных поверхностях LiNbO₃. Подход был разработан на основе планарных He-имплантированных волноводов на X-поверхности LiNbO₃ [12] и в дальнейшем подтвержден в волноводах Ti-LiNbO₃.

Оптический волновод был сформирован имплантацией ионов He с энергией 450 кэВ и флюенсом $1 \cdot 10^{16}$ ион·см⁻². Согласно расчетам по программе SRIM, глубина волновода для этих условий облучения $D \approx 1.3-1.5$ мкм.

Отклонение $L_d(t_{irr})$ от линейной зависимости для $U = 25$ кВ в отличие от более низких U , в рамках проведенного выше обсуждения объясняется следующим образом. Согласно выражению (6), для $U = 5, 10, 15$ и 25 кВ $T_d = 0.25, 1.4, 1.6$ and 4 мкм, соответственно. Таким образом, формирование доменов

для $U = 25$ кВ происходит на глубине $T_d > D$. В результате этого интерфейса на границе волновод/объем (в данном случае структурно нарушенный слой, обусловленный имплантацией He) вовлечен в процесс формирования доменов. Его влияние нарушает закономерности процесса вязкого трения (8).

На основании этих результатов сделан вывод, что оптимальным является режим облучения, обеспечивающий выполнение условия $T_d \leq D$, что в данном случае реализуется для $U = 10$ and 15 кВ. При зарождении домена вне пределов волновода ($T_d \geq D$), линейность $L_d(t_{irr})$ нарушается, вероятно, из-за пиннинга растущих доменов на структурно нарушенном слое. Полученная «калибровочная» зависимость $T_d(U)$ (выражение (6)) позволяет выбрать величину U , обеспечивающую условие $T_d \leq D$ и тем самым оптимальные характеристики (однородность, периодичность) записанной структуры. Обоснованность этого подхода была подтверждена измерениями волноводной ГВГ на решетках, записанных e -лучом в волноводах Ti-LiNbO₃.

Результаты позволяют «подогнать» глубину домена T_d к толщине волновода. Показано, что оптимальные характеристики преобразования во ВГ в волноводном режиме достигаются при соответствии величины T_d глубине волновода.

Динамика доменов в рамках модели собственной дефектной структуры LiNbO₃

Обсудим микроскопическую причину зависимости характеристик ЭЛ записи доменов от состава LiNbO₃. Обсуждение проведено в рамках модели собственной дефектной структуры LiNbO₃; соответствующая обширная библиография приведена, например, в [1]. Согласно общепринятой модели [27], в кристаллах с недостатком Li, в том числе CLN, перенос заряда определяется характерным собственным

дефектом Nb^{\cdot} в позиции Li ($Nb_{Li}^{4\cdot}$), являющимся электронной ловушкой; зарядовая нейтральность обеспечивается компенсацией четырьмя Li-вакансиями (V_{Li}'). Кроме того «собственный» дефектный кластер $[Nb_{Li}^{4\cdot} - 4V_{Li}']$ рассматривается как наиболее вероятный центр пиннинга доменных стенок в CLN [28]. Таким образом, в $LiNbO_3$ собственная дефектная структура определяет как перенос заряда, так и динамику доменов.

В $LiNbO_3-Zn$ ионы Zn, входя в узлы Li, замещают NbLi вплоть до «пороговой» концентрации 5–6 ат.% Zn. При более высоких концентрациях цинка дефекты NbLi полностью вытеснены из решетки, то есть ионы цинка входят в оба катионных узла (Li и Nb). Вследствие этого при «сверхпороговой» концентрации [Zn] имеет место резкое (пороговое) возрастание проводимости. Образцы LN-4Zn и LN-7.5Zn принадлежат к «допороговой» и «сверхпороговой» областям концентраций соответственно.

Как видно из рис. 5, в LN-4Zn длина доменов существенно превышает L_d в CLN. Это не может быть объяснено с позиций изменения проводимости, поскольку проводимость $LiNbO_3-Zn$ с допороговой концентрацией Zn незначительно превышает G в CLN [1]. С позиций выражения (8), увеличение L_d в LN-4Zn обусловлено увеличением подвижности μ доменных стенок, что в свою очередь обусловлено уменьшением концентрации центров пиннинга $[Nb_{Li}^{4\cdot} - 4V_{Li}']$ [28]. Отметим, что E_c в $LiNbO_3-Zn$ ниже, чем в CLN [29]. Этот эффект согласуется со сделанным выводом об увеличении подвижности доменных стенок в допированном кристалле.

Резкое увеличение «стартовых» величин возникновения доменов Q_{st} и D_{st} в сверхпороговом $LiNbO_3-7.5Zn$ очевидно связано с резким увеличением проводимости G , которое в свою очередь связано с исчезновением ловушек Nb_{Li}^{\cdot} .

В RLN схема переноса заряда основана на образующемся при слабом восстановлении так называемого биполярона $(Nb_{Nb}-Nb_{Li})^{2\cdot}$ (стабильный центр, образованный связанными электронами, локализованными в соседних узлах). Таким образом, в этом случае наиболее вероятен захват центрами Nb_{Nb} с образованием нестабильного полярона малого радиуса Nb_{Nb}^{4+} . Увеличение проводимости в RLN объясняется на основе этой схемы. Увеличение Q_{st} и D_{st} в RLN связано с увеличением G , то есть также обусловлено реконструкцией собственной дефектной структуры.

В рамках выражения (8) основной причиной уменьшения L_d в RLN является увеличение G . Однако анализ $L_d(t_{irr})$ в RLN выявляет дополнительную микроскопическую причину резкого уменьшения L_d . Оценки средней скорости фронтального роста $V_f = dL_d/dt$ из зависимости $L_d(t_{irr})$, представленной на рис. 5, дают $V_f \approx 6$ мкм/с и ≈ 130 мкм/с для RLN и CLN, соответственно, то есть V_f в RLN более чем в 20 раз ниже, чем в CLN. На первый взгляд, это обусловлено соответствующим снижением движущего поля E в (8). Однако, поскольку «стартовый» Q_{st} в RLN превышает Q_{st} в CLN в 5 раз, можно было ожидать соответствующего уменьшения поля E_{sc} и, как следствие, такого же уменьшения V_f . Существенно большее различие V_f (см. выше) может быть объяснено дополнительной причиной. В рамках закона вязкого трения (8) огромное различие V_f в RLN и CLN свидетельствует о резком уменьшении подвижности доменных стенок μ в RLN. Этот вывод вполне обоснован в контексте дефектной структуры, поскольку химическое восстановление, разрушает кластер $[Nb_{Li}^{4\cdot} - 4V_{Li}']$ и тем самым изменяет центры пиннинга доменных стенок. Можно заключить, что уменьшение L_d в RLN обусловлено обеими причинами: уменьшением поля E_{sc} за счет увеличения G и уменьшением подвижности доменных стенок из-за принципиального изменения типа центров пиннинга.

Заключение

Разработан оригинальный подход к электронно-лучевой записи доменов на неполярной поверхности кристаллов $LiNbO_3$. Подход позволяет создать доменные структуры заданной конфигурации путем направленного выбора условий облучения (ускоряющего напряжения U SEM, плотности заряда Q , времени экспозиции t_{irr}). В интервале напряжений $U = 5-25$ кВ глубина доменов T_d может быть задана в интервале от 200–250 нм до 4–5 мкм. Длина домена L_d контролируется временем экспозиции t_{irr} . Сделана оценка вклада электронной эмиссии σ , проявляющаяся преимущественно при низких U .

Radmir V. Gainutdinov
Shubnikov Institute of Crystallography
of FSRC "Crystallography and Photonics", RAS
59 Leninskiy Ave., Moscow, 119333, Russia
radmir@crys.ras.ru

Yadviga V. Bodnarchuk
Shubnikov Institute of Crystallography
of FSRC "Crystallography and Photonics", RAS
59 Leninskiy Ave., Moscow, 119333, Russia
deuten@mail.ru

Sergey D. Lavrov
MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave., Moscow, 119454, Russia
sdlavrov@mail.ru

Abstract

In this review our recent results on the electron-beam domain writing (EBDW) on the nonpolar surfaces of LiNbO_3 crystals of different compositions are presented. The obtained results permitted us to relate the main characteristics of domain formation (the domain sizes and velocity V_f of the frontal motion) to the irradiation conditions (the accelerating voltage U of scanning electron microscopy, EB-current I , the inserted charge Q). The domain depth T_d is controlled by U via the electron penetration depth; the domain length L_d increases linearly with Q owing to the domain frontal growth by the viscous friction law. In optical waveguides, the matching of the T_d value with the waveguide thickness D provides optimal values of the waveguide conversion to the second harmonic.

Keywords: domains, electron beam, lithium niobate.

*The work was financially supported by RFBR (projects 13-02-12440, 16-29-11777 and 16-02-00439).

Images & Tables

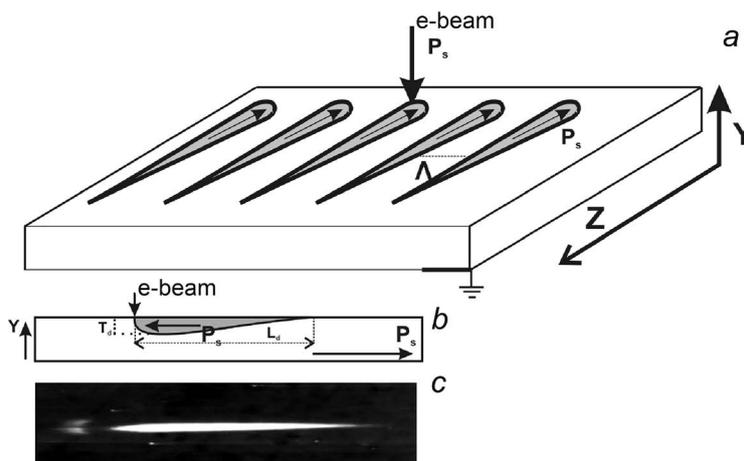


Fig. 1. The scheme of EBDW on the non-polar surface of a ferroelectric crystal. *a* – Writing of a domain “comb” by the EB point-to-point displacement (Λ is the distance between irradiation points); *b* – the X-cross-section of a written domain, illustrating a decrease of the domain depth T_d along the polar axis; *c* – an example of PFM image of EB-written domains.

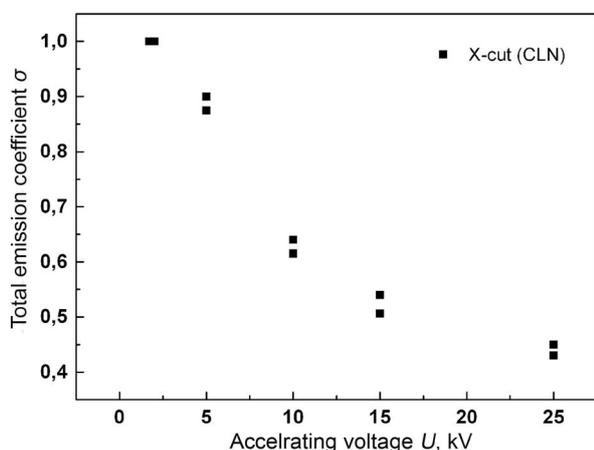


Fig. 2. The secondary electron emission coefficient σ vs accelerating voltage obtained in CLN crystals under study.

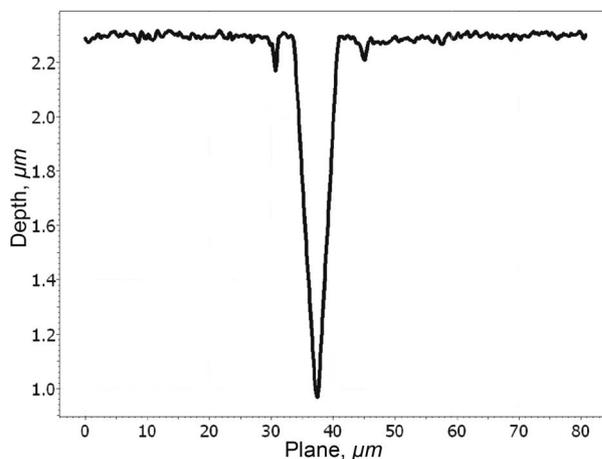


Fig. 3. Profile of an etch groove along the X-axis after EBDW on the Y-surface ($U = 15$ kV).

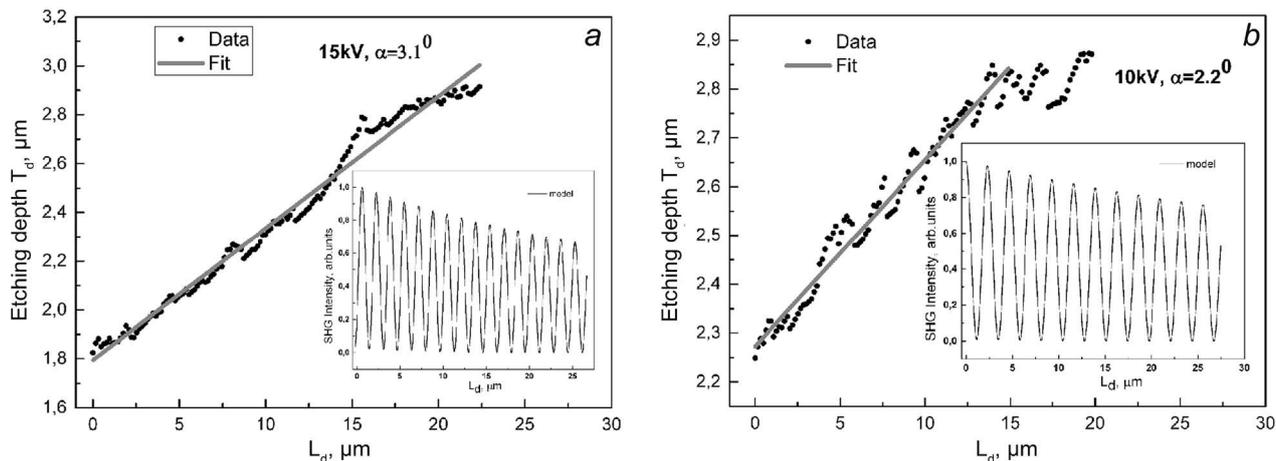


Fig. 4. Etching profiles (dotted) of two isolated domains written at a voltage of: a – 15 and b – 10 kV, respectively ($t_p = 150$ ms, $I = 100$ pA); the maximum etching depths occur in the irradiation areas (the upper parts of the graphs). The solid lines show fitting by linear functions; the evaluated wedge angles are 3.1° and 2.2° , respectively. The insets present the distribution of SH intensity vs domain length $L_d(z)$ calculated by Eq. (7).

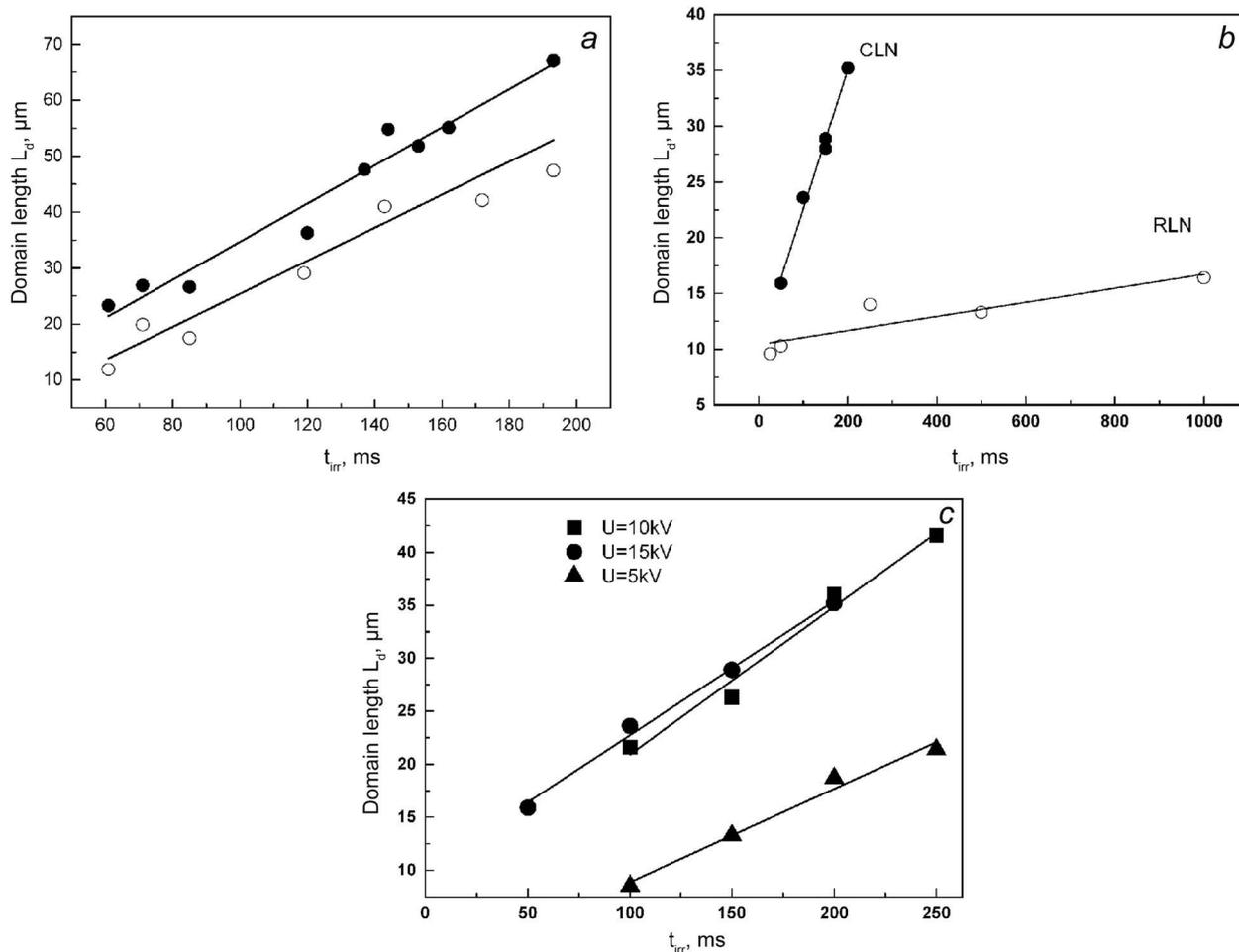


Fig. 5. Domain lengths vs exposure times in LiNbO_3 crystals under study. a – $L_d(t_{irr})$ in LN-4Zn (●) and CLN (○) ($U = 25$ kV, $I = 100$ nA); b – $L_d(t_{irr})$ in CLN (●) and RLN (○), the dependences were obtained at $I = 100$ nA for CLN and 1 pA for RLN ($U = 15$ kV); c – $L_d(t_{irr})$ in CLN for $U = 15$ (●), 10 (■) and 5 (▲) kV; $I = 100$ pA). In all cases, the solid lines show fitting by linear functions.

References

1. **T. Volk, M. Woehlecke.**
Lithium niobate: defects, photorefractive and ferroelectric switching, FRG, Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag, 2008, 250 pp.
DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
2. *Ferroelectric Crystals for Photonic Applications, Including Nanoscale Fabrication and Characterization Techniques, Ser.: Material Sci.*, Eds P. Ferraro, S. Grilli, P. De Natale, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2009, 424 pp. DOI: 10.1007/978-3-540-77965-0.
3. **F. Génèreux, G. Baldenberger, B. Bourliaguet, R. Vallée**
Appl. Phys. Lett., 2007, **91**, 231112. DOI: 10.1063/1.2820384.
4. **L.S. Kokhanchik, Ya.V. Bodnarchuk, T.R. Volk**
J. Appl. Phys., 2017, **122**, 104105. DOI: 10.1007/978-3-540-77965-0.
5. **L. Mateos, L.E. Bausa, M.O. Ramirez**
Appl. Phys. Lett., 2013, **102**, 042910. DOI: 10.1063/1.4790149.
6. **M. Molotskii, Y. Rosenwaks, G. Rosenman**
Annu. Rev. Mater. Res., 2007, **37**, 271.
DOI: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084223.
7. **L.S. Kokhanchik, T.R. Volk**
Appl. Phys. B, 2013, **110**, 367. DOI: 10.1007/s00340-012-5263-7.
8. **L.S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, E.D. Mishina, S.D. Lavrov, T.R. Volk**
Appl. Phys. Lett., 2014, **105**, 142901. DOI: 10.1063/1.4897279.
9. **L.S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, S.D. Lavrov, E.D. Mishina, T.R. Volk**
Ferroelectrics, 2015, **480**, 49. DOI: 10.1080/00150193.2015.1012419.
10. **L. S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, S.D. Lavrov, T.R. Volk**
J. Appl. Phys., 2015, **118**, 072001. DOI: 10.1063/1.4927801.
11. **L.S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, T.R. Volk**
Phys. Solid State, 2015, **57**(5), 949.
DOI: 10.1134/S1063783415050157.
12. **T.R. Volk, L.S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, Ya.V. Bodnarchuk, S.M. Shandarov, M.V. Borodin, S.D. Lavrov, H.L. Liu, F. Chen**
IEEE J. Lightwave Tech., 2015, **33**, 4761.
DOI: 10.1109/JLT.2015.2480496.
13. **S.D. Lavrov, L.S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, A.S. Elshin, Ya.V. Bodnarchuk, E.D. Mishina, T.R. Volk**
Optical Materials, 2018, **75**, 325. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.10.046.
14. **J. Cazaux**
J. Appl. Phys., 1986, **59**, 1418. DOI: 10.1063/1.336493.
15. **E.I. Rau, E.N. Evstafjeva, M.V. Andrianov**
Phys. Sol. State, 2008, **50**, 621.
16. **V. G. Zalessky, S. O. Fregatov**
Physica B, 2006, **371**(1), 158. DOI: 10.1016/j.physb.2005.10.097.
17. **A.V. Ievlev, D.O. Alikin, A.N. Morozovska, O.V. Varenyk, E.A. Eliseev, A.L. Kholkin, V.Ya. Shur, S.V. Kalinin**
ACS Nano, 2015, **9**(1), 769. DOI: 10.1021/nn506268g.
18. **L.S. Kokhanchik, D.V. Punegov**
Ferroelectrics, 2008, **373**, 69. DOI: 10.1080/00150190802408697.
19. **P.F. Bordui, D.H. Jundt, E.M. Standifer, R.G. Norwood, R.L. Sawin, J.D. Galipeau**
J. Appl. Phys., 1999, **85**, 3766. DOI: 10.1063/1.369775.
20. **Y. Uesu, H. Yokota, S. Kawado, J. Kaneshiro, S. Kurimura, N. Kato**
Appl. Phys. Lett., 2007, **91**, 182904. DOI: 10.1063/1.2786589.
21. **J. Kaneshiro, S. Kawado, H. Yokota, Y. Uesu, T. Fukui**
J. Appl. Phys., 2008, **104**, 054112. DOI: 10.1063/1.2975218.
22. **J. Kaneshiro, Y. Uesu, T. Fukui**
J. Opt. Soc. Am. B, 2010, **27**, 888. DOI: 10.1364/JOSAB.27.000888.
23. **G.D. Boyd, D.A. Kleinman**
J. Appl. Phys., 1968, **39**, 3597. DOI: 10.1063/1.1656831.
24. **O. Norio, I. Takashi**
J. Appl. Phys., 1975, **46**, 1063. DOI: 10.1063/1.322211.
25. **N.A. Pertsev, A.L. Kholkin**
Phys Rev B, 2013, **88**, 174109. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.174109.
26. **A.K. Tagantsev, L.E. Cross, J. Fousek**
Domains in Ferroic Crystals and Thin Films, USA, New York, Springer, 2010, 821 pp. DOI: 10.1007/978-1-4419-1417-0.
27. **O.F. Schirmer, O. Thiemann, M. Woehlecke**
J. Phys. Chem. Solids, 1991, **52**(1), 185.
DOI: 10.1016/0022-3697(91)90064-7.
28. **V. Gopalan, V. Dierolf, D.A. Scrymgeour**
Annu. Rev. Mater. Res., 2007, **37**, 449.
DOI: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084247.
29. **L.-H. Peng, Y.-C. Zhang, Y.-C. Lin**
Appl. Phys. Lett., 2001, **78**, 4. DOI: 10.1063/1.1336815.

Атомно-тонкие коллоидные наноллисты CdSe и CdTe: рост, кристаллическая структура и оптические свойства*

Д.А. Куртина, Л.Д. Козина, А.В. Гаршев, Р.Б. Васильев

В статье описаны основные особенности свойств нового класса коллоидных наночастиц с электронной структурой полупроводниковых квантовых ям – атомно-тонких наноллистов селенида кадмия CdSe и теллурида кадмия CdTe с толщиной 1-2 нм и протяженными латеральными размерами в диапазоне 100–700 нм. Рассмотрены подходы к синтезу таких наноструктур растворными химическими методами. Описан новый эффект спонтанного сворачивания, индуцированного обменом лигандов.

Ключевые слова: полупроводниковые наночастицы, коллоидные системы, полупроводниковые квантовые ямы, двумерные системы, халькогениды кадмия.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 16-29-11694, 16-03-00704 и 19-03-00481).

Введение

Коллоидные полупроводниковые наночастицы, иначе называемые коллоидными квантовыми точками, привлекают к себе большой интерес в течение последних двух десятков лет. Такие наночастицы, полученные растворными химическими методами, имеют великолепные оптические свойства и значительный потенциал для разнообразных приложений в оптоэлектронике [1–3]. Имеющаяся тенденция к изучению полупроводниковых двумерных систем проявилась и в исследованиях в области коллоидных наночастиц: были изучены коллоидные двумерные и квазидвумерные наночастицы [4], среди которых особенный интерес вызвали квазидвумерные наночастицы халькогенидов кадмия с рекордно узкими спектральными полосами, из-за своей формы получившие название нанопластинок [5–10]. В нашей работе мы предложили метод синтеза и изучили новый класс наночастиц – атомно-тонкие протяженные коллоидные наноллисты селенида и теллурида кадмия. Их замечательной особенностью является практически двумерная морфология с латеральными размерами порядка сотен нанометров и прецизи-

онной толщиной в диапазоне 1-2 нм, контролируемой с точностью до монослоя, и двумерные электронные свойства, аналогичные свойствам полупроводниковых квантовых ям. В настоящей статье описаны особенности синтеза данных систем, их морфологии, кристаллической структуры и оптических свойств.

Основные результаты

Для синтеза квазидвумерных наночастиц CdSe и CdTe использован метод коллоидного роста при высокой температуре в неполярном высококипящем растворителе октадецене. Стабилизатором служила олеиновая кислота, катионным прекурсором выступал ацетат кадмия. В качестве анионных прекурсоров использовались растворы элементарных селена и теллура в триоктилфосфине. Рост наноллистов с двумер-



КУРТИНА

Дарья Андреевна
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова



КОЗИНА

Лариса Дмитриевна
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова



ГАРШЕВ

Алексей Викторович
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова



ВАСИЛЬЕВ

Роман Борисович
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

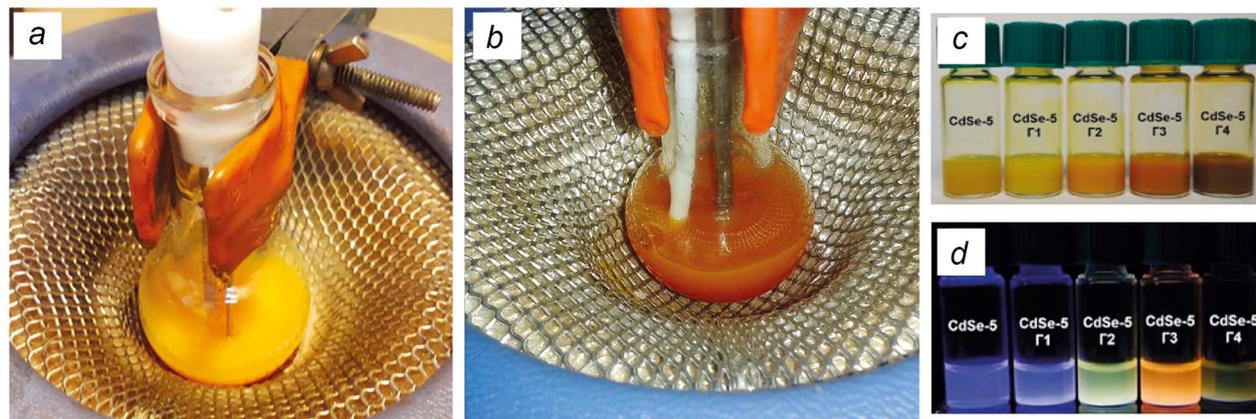


Рис. 1. Фотографии ростового реактора в ходе синтеза коллоидных наноллистов CdTe с толщиной 5 монослоев (a) и 6 монослоев (b). Фотографии образцов коллоидных наноллистов CdSe с разным латеральным размером при дневном освещении (c) и УФ-подсветке (d).

ной морфологией промотировался добавлением избытка ацетата кадмия, определяемого соотношением между количествами олеиновой кислоты и ацетата кадмия. Оптимальные условия роста [11, 12] отвечали низкой относительно стехиометрической концентрации олеиновой кислоты ОА [Cd]:[ОА] = 2:1; низкой концентрации прекурсора селена или теллура [Cd]:[Te] = 5:1; низкой температуре синтеза внутри температурного «окна» роста данной популяции наночастиц с заданной толщиной; длительному времени роста. Данные условия, с одной стороны, способствовали формированию ламеллярной структуры ростового раствора, ранее показанной для роста квазидвумерных наночастиц CdSe со структурой вюрцита [13, 14]. С другой стороны, данные условия понижали скорость зародышеобразования, приводя к росту протяженных наноллистов. Можно отметить отличие от типичных параметров синтеза, используемых для роста квантовых точек [3]: недостаток олеиновой кислоты и прекурсора халькогена в случае роста наноллистов сохраняет определенную долю ацетата кадмия непрореагировавшей. Рост наночастиц проводился в кварцевом реакторе в инертной атмосфере при повышенных температурах в диапазоне 120–250°C (рис. 1a).

Наночастицы формировались популяциями строго фиксирован-

ной толщины в диапазоне 1–2 нм, пропорциональной числу монослоев и зависящей от температуры синтеза. Тщательный подбор условий позволил получить индивидуальные чистые популяции наночастиц CdSe с толщинами 4 и 5 монослоев и CdTe с толщинами 5, 6 и 7 монослоев. Использование смешанных анионных прекурсоров позволило получить наноллисты, отвечающие твердым растворам состава $CdS_{x-}Se_{1-x}$ [11], что дает еще одну степень контроля электронных свойств. Латеральные размеры наноллистов лежали в диапазоне от 100 до 700 нм и определялись соотношением концентрации прекурсоров, времени роста и температуры синтеза. Доминирующее влияние оказывало время роста, типичное значение которого составило порядка часа, что существенно превышает таковые значения для синтеза коллоидных квантовых точек. Для получения наночастиц с максимальными латеральными размерами был разработан подход роста на затравочных наночастицах при низком уровне пересыщения в системе и медленном добавлении прекурсоров, что препятствовало образованию новых наночастиц. Использовались последовательные итерации роста на затравочных наночастицах из предыдущей итерации. После очистки и выделения наночастицы получены в виде стабильных золь в неполярных растворителях (рис. 1c, d). Интересно, что коллоидные растворы наноллистов имели яркую окраску необычных цветов, по всей видимости, вследствие комбинации интенсивного поглощения и рассеяния света на высокоанизотропных объектах. Наблюдаемая люминесценция отвечала экситонным переходам, однако в ряде случаев свой вклад вносила также люминесценция дефектов в длинноволновой области спектра.

Морфология наноллистов теллурида и селенида кадмия была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2). Во всех случаях были получены однородные по размерам

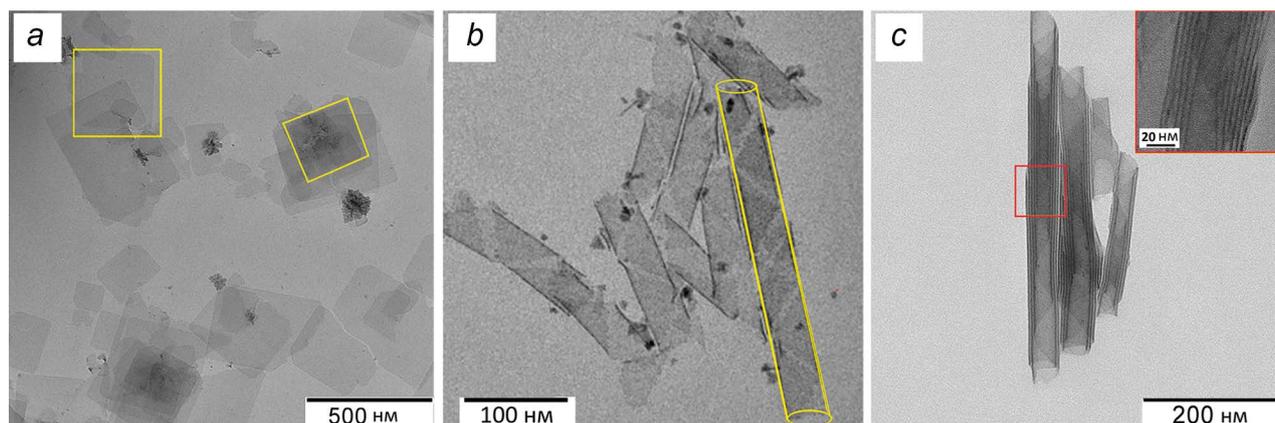


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии: а – плоских двумерных наноллистов CdTe, б, с – свернутых двумерных наночастиц CdSe. Желтыми линиями схематично показаны контуры наночастиц. На вставке (с) показан увеличенный участок свернутого наноллиста CdSe, выделенный красной рамкой.

наночастицы с двумерной морфологией и отсутствием агрегации. Как показано на рис. 2а, изображения ПЭМ наноллистов CdTe толщиной 6 монослоев демонстрируют двумерную морфологию. Наблюдались плоские почти квадратные листы со средним латеральным размером около 200 нм. Четко наблюдалось фасетирование наноллистов, типичное для всех исследованных двумерных наночастиц. Коллоидные двумерные наночастицы CdSe формируются также в виде протяженных листов, свернутых в многостенные наноструктуры (рис. 2б, с). Средняя длина вдоль оси сворачивания составила порядка 100–200 нм в случае одностадийного синтеза. Диаметр сворачивания составил порядка 20 нм с достаточно высокой однородностью. Отметим, что данный эффект сворачивания является в определенной степени уникальным для данного класса двумерных наночастиц. Дальнейшее увеличение латеральных размеров в результате последовательных итераций роста для наноллистов селенида кадмия приводит к формированию многостенных свернутых наноструктур с латеральными размерами до 700 нм. Наблюдалось сворачивание листа вокруг оси до 8 раз, как показано на рис. 2с. На изображениях отчетливо видно повторение слоев CdSe с расстоянием между слоями порядка 2 нм, что примерно соответствует удвоенной толщине слоя лигандов (олеиновая кислота). Анализ микрофотографий показал, что наночастицы во всех случаях свернуты вдоль диагонали квадрата, что отвечает кристаллографическому направлению (110) структуры цинковой обманки.

Методом электронной дифракции для полученных наноллистов наблюдались точечные рефлексы, соответствующие структуре цинковой обманки, что проиллюстрировано на рис. 3а на примере единичного наноллиста CdTe. Соответствующие кристаллографические направления четко соотносятся с выраженными гранями листов, подчеркивая рост вдоль

выделенных направлений. Точечный характер электронной дифракции указывает на высокое совершенство кристаллической структуры и может соответствовать однодоменному характеру полученных наноллистов. Аналогичные результаты были получены для свернутых наноллистов селенида кадмия, а также свернутых наноллистов теллурида кадмия с тиолсодержащими лигандами (рис. 3б).

Кристаллическая структура типа цинковой обманки для наноллистов как CdSe, так и CdTe подтверждается также методом рентгеновской дифракции, показавшим, однако, тетрагональное искажение структуры. В целом структура цинковой обманки характерна для наночастиц халькогенидов кадмия, стабилизированных карбоновыми кислотами [3]. Типичные дифрактограммы коллоидных наноллистов показаны на рис. 3с на примере образцов CdSe с толщиной 4 и 5 монослоев и сопоставлены с данными для стандарта CdSe (JCPDS № 19-191). Согласно дифрактограммам, наиболее выраженные отражения соответствуют (110), (111), (220), (311), (400) и (331) плоскостям структуры цинковой обманки. Ряд отражений (111), (311) и (331), отвечающий наклонным направлениям к плоскости листа, значительно уширен вследствие малой толщины листа. В то же время ряд узких (110), (220) и (400) рефлексов относится к направлениям, которые

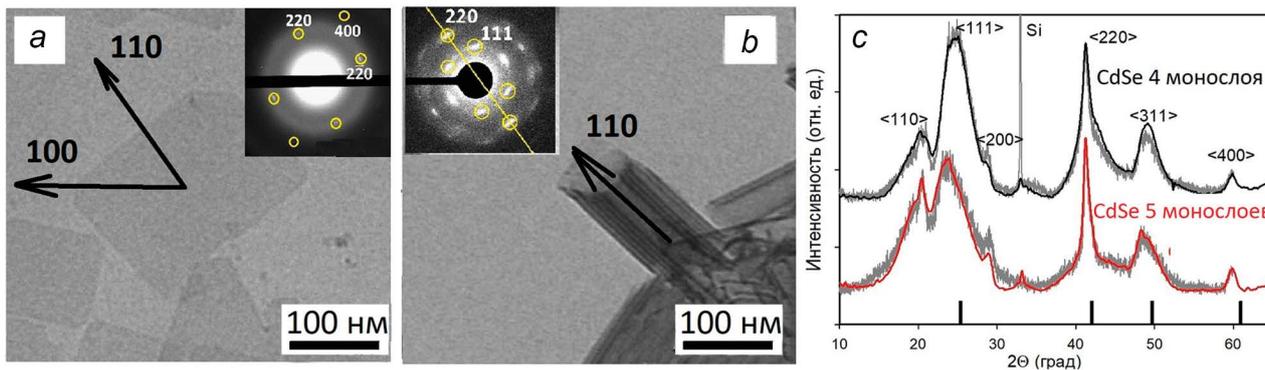


Рис. 3. ПЭМ-изображение единичного плоского нанолита CdTe (a) и его сворачивание под действием тиолсодержащих лигандов (b). Стрелками показаны основные кристаллографические направления. На вставках – электронная дифракция. На рентгеновских дифрактограммах нанолитов CdSe толщиной 4 и 5 монослоев (c) штрихами показано положение рефлексов для стандарта CdSe (JCPDS 19-191).

лежат в плоскости листа. Это хорошо коррелирует с высокой кристаллическостью нанолитов. Высокая анизотропия листов приводит к неэквивалентности направлений, лежащих в плоскости листа и под наклоном к ней. Несмотря на достаточно совершенную кристаллическую структуру в плоскости слоя, толщина самого слоя слишком мала, что приводит к сильному уширению рефлексов. Это хорошо видно на примере отражений (110) и (220), расщепленных на узкую и широкую части. Подобная ситуация наблюдается и для отражения (400). Появление отражения (110), запрещенного для структуры цинковой обманки, объясняется тетрагональным искажением, ранее обнаруженным для нанопластинок CdSe. Индексирование данных рентгеновской дифракции для нанолитов CdTe позволило рассчитать параметр решетки $a = 0.649(4)$ нм для CdTe и $a = 0.6210(4)$ для CdSe. Рассчитанное значение близко к эталонному в случае CdTe, однако превышает соответствующее значение для стандарта в случае CdSe. Данный эффект во многом объясняется покрытием базальных поверхностей лигандами, что соответствует растягивающим напряжениям, возникающим для поверхности селенида кадмия, покрытой плотноупакованным слоем олеиновой кислоты в форме карбоксилат-иона.

Совокупность данных электронной и рентгеновской дифракции ука-

зывает на то, что нормальным к плоскости нанолита является направление (001), а в плоскости листа чередуются анионные и катионные слои структуры цинковой обманки. С учетом дополнительных данных по анализу состава лигандов на поверхности, а также результатов анализа элементного состава, обе базальные плоскости являются катион-обогащенными [11, 12]. Это соответствует ситуации, когда двумерные листы CdTe и CdSe исходно нестехиометричны и включают лишнюю атомную плоскость атомов кадмия для структуры цинковой обманки в ориентации (001). Формальная формула, отвечающая химическому составу нанолитов, может быть записана на примере теллурида кадмия как $Cd_{n+1}Te_n(RCOO)_2$, где R – длинноцепочечная часть олеиновой кислоты, а n – число монослоев двумерной наночастицы [12, 15]. Нескомпенсированный положительный заряд слоя $Cd_{n+1}Te_n$ компенсируется за счет отрицательно заряженных терминальных лигандов олеат-иона, присоединенных к базальным плоскостям нанолита.

Оптические свойства нанолитов определялись их двумерной электронной структурой, соответствующей полупроводниковым квантовым ямам. В спектрах поглощения наблюдались серии узких экситонных полос, соответствующих переходам из подзон тяжелых дырок НН, легких дырок ЛН и спин-отщепленных дырок SO в зону проводимости (рис. 4a) [5, 6, 15]. Люминесценция наблюдалась для нижнего по энергии перехода. Как полосы поглощения, так и люминесценции имели рекордно малую для полупроводниковых частиц ширину порядка 8–10 нм при комнатной температуре. Каждая популяция наночастиц имела фиксированное значение энергии экситонных переходов, определяемой толщиной наночастиц. Отсутствие разброса толщин наночастиц приводит к тому, что экситонные полосы имеют Лоренцев профиль. Для всех изученных двумерных наночастиц наблюдались интенсивные полосы

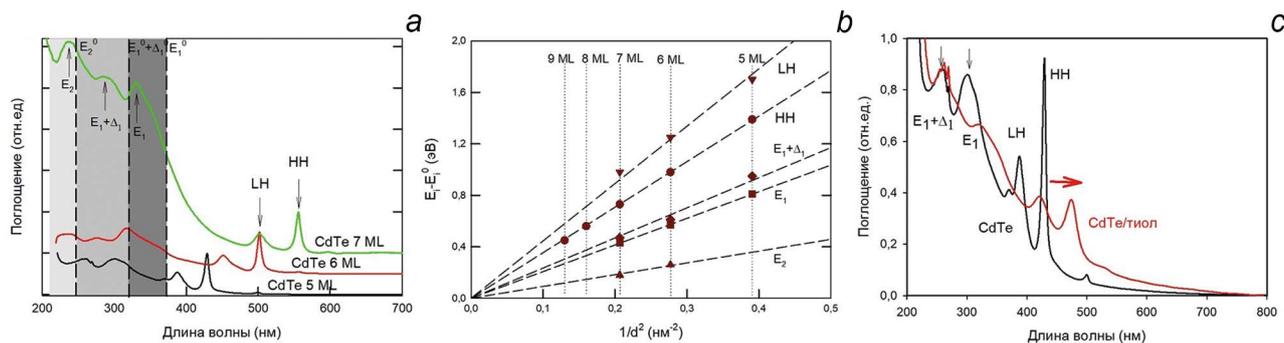


Рис. 4. а – Типичные спектры поглощения нанолистов CdTe с толщиной 5, 6 и 7 монослоев, стрелками показаны экситонные переходы; б – зависимость величины размерного эффекта $E_i - E_i^0$ от толщины нанолита d ; в – сдвиг экситонных полос в двумерных наночастицах CdTe под действием тиолсодержащих лигандов на примере гексадекантиола.

поглощения в УФ-спектральной области [15] в дополнение к экситонным полосам в видимой области, подтвержденные также методом спектроскопии возбуждения люминесценции. Наблюдаемый размернозависимый сдвиг, анализ зависимости сдвига от толщины и вид тонкой структуры позволили предположить соответствие данных, ранее не описанных в литературе, полос поглощения переходам, аналогичным сериям E_i , $E_i + \Delta_i$ и E_2 , наблюдаемым в объемных кристаллах CdSe. Основной вклад в оптические переходы в УФ-области дают X и M точки 2D-зоны Бриллюэна [15], которые соотносятся с L и X точками 3D-зоны Бриллюэна для объемных кристаллов. Интересно отметить, что зависимость величины размерного эффекта $E_i - E_i^0$ от обратного квадрата толщины наночастиц линейризуется (рис. 4б) для всех серий экситонных переходов, где E_i – энергия экситонного перехода в двумерной частице, E_i^0 – энергия соответствующих переходов в объемном кристалле. Наблюдение экситонных полос, отвечающих переходам на границе зоны Бриллюэна, выявляет перестраиваемые оптические свойства квазидвумерных наночастиц халькогенидов кадмия, помимо видимой спектральной области, также в УФ-области спектра, что может быть интересно для ряда практических применений.

Катион-обогащенные базальные плоскости нанолитов, покрытые химически связанными лигандами олеиновой кислоты, предоставляют возможность химических манипуляций с составом лигандов и позволяют эффективно изменять состав лигандов, что приводит к изменению как структурных, так и оптических свойств нанолитов. Проведение обмена лигандов на тиолсодержащие молекулы привело к изменению пространственной формы нанолитов. Впервые обнаружен эффект спонтанного сворачивания двумерных нанолитов теллурида кадмия [12], индуцированный обменом лигандов. Было обнаружено, что первоначально плоские нанолиты спонтанно сворачиваются в многостенные сверну-

тые наноструктуры с высокой однородностью форм и размеров по ансамблю наночастиц (рис. 3а, б). Это поведение строго противоположно поведению двумерных нанолитов CdSe, которые разворачиваются и становятся плоскими после присоединения молекул тиолсодержащих соединений вследствие увеличения толщины и, соответственно, жесткости. В случае двумерных нанолитов CdTe спонтанное сворачивание было найдено для наночастиц толщиной как 5 монослоев, так и 6 монослоев, покрытых как гексадекантиолом в неполярной среде, так и тиогликолевой кислотой в полярной среде. Анализ расстояний между стенками теллурида кадмия в многослойных наноструктурах показал, что усредненное значение расстояния между стенками коррелирует с удвоенным значением длины цепи молекулы гексадекантиола, присоединенной к базальным плоскостям нанолита. Было установлено, что внутренний диаметр свернутых наноструктур составил 21.0 ± 1.0 нм и не зависел от типа использованного тиольного лиганда. Помимо расстояния, высокую степень совпадения имеет направление сворачивания, соответствующее кристаллографическому направлению (110). Тем не менее, диаметр свернутых наноструктур оказался сильно зависящим от толщины исходных нанолитов. Было установлено, что внутренний диаметр наноструктур на основе CdTe толщиной 5 монослоев составляет 13.0 ± 0.5 нм,

что практически в два раза меньше диаметра свернутых наноструктур на основе CdTe толщиной 6 монослоев. Данное экспериментальное наблюдение открывает возможности для контроля диаметра сворачивания наноструктур.

С точки зрения оптических свойств, присоединение тиолсодержащих молекул приводит к спектральному сдвигу экситонных полос в длинноволновую область, причем происходит синхронный сдвиг всех экситонных переходов (рис. 4с). Уменьшение энергии экситонных переходов связано с увеличением эффективной толщины наноллистов в результате добавление дополнительных слоев серы к каждой базальной плоскости наноллиста [12], что в точности соответствует увеличению его толщины на один монослой. Кроме того, показан вклад упругих напряжений в спектральный сдвиг экситонных полос в спектрах поглощения, что важно для контроля оптических свойств квазидвумерных наночастиц. Предложена модель спонтанного сворачивания квазидвумерных наноллистов теллурида кадмия за счет механических напряжений, вызванных присоединением молекул тиола к базальной кадмиевой поверхности и формированием квазислоя сульфида на поверхности. Это может быть объяснено влиянием как сжимающих напряжений вследствие меньшего размера функциональной группы тиола по сравнению с карбоксильной группой олеиновой кислоты, так и напряжений несоответствия в результате рассогласования параметров кристаллической структуры теллурида и сульфида кадмия. Достоверность модели доказана анализом кристаллической структуры, оптических свойств и оценкой радиусов сворачивания.

Можно заметить, что, в силу симметрии пространственной группы цинковой обманки, возникающие напряжения ортогональны на противоположных плоскостях наноллиста и приводят к нестабильности плоской конфигурации. Аналогичную природу может иметь и эффект сворачивания для наноллистов селенида кадмия с олеиновой кислотой, присоединенной к базальным плоскостям. Карбоксильная группа олеиновой кислоты также приводит к появлению ортогональных механических напряжений, приводящих к спонтанному сворачиванию листа, однако в данном случае напряжения растягивающие.

Заключение

Исследования и разработка методов синтеза в области коллоидных двумерных наночастиц позволили получить новый тип полупроводниковых наноструктур – атомно-тонкие протяженные коллоидные наноллисты селенида и теллурида кадмия. Специальные подходы к росту в растворе приводят к двумерной морфологии с латеральными размерами порядка сотен нанометров и контролируемой с точностью до монослоя толщиной. Двумерные электронные свойства, аналогичные свойствам полупроводниковых квантовых ям, проявляются в рекордно узких полосах поглощения и люминесценции. Фактор анизотропии для данных наноллистов является одним из максимальных для наночастиц, полученных методами коллоидного роста, и приближается к значениям, показанным для двумерных систем на основе слоистых соединений. В то же время особенности кристаллической структуры (избыточная катионная плоскость) и лиганды, химически связанные с базальными поверхностями, приводят к новым эффектам, не наблюдаемым для других двумерных систем. Один из этих эффектов – эффект спонтанного сворачивания – открывает новые синтетические возможности контроля формы двумерных материалов. Хотя методы контроля размера и морфологии наночастиц (стержни, ленты, тетраподы и т. д.) хорошо документированы, гораздо меньше известно о подходах к управлению пространственной формой как следующем уровне архитектуры наночастиц. Мы полагаем, что возможность прецизионно задавать форму наноструктур простым обменом лигандов может развиваться в новые синтетические стратегии для управления пространственной морфологией 2D-материалов.

Литература

1. D.V. Talapin, J.-S. Lee, M.V. Kovalenko, E.V. Shevchenko *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 389. DOI: 10.1021/cr900137k.
2. С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов *Успехи химии*, 2016, **85**(12), 1297.
3. Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирун, А.М. Гасков *Успехи химии*, 2011, **80**(12), 1190.
4. M. Nasilowski, B. Mahler, E. Lhuillier, S. Ithurria, B. Dubertret *Chem. Rev.* 2016, **116**, 10934. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00164.

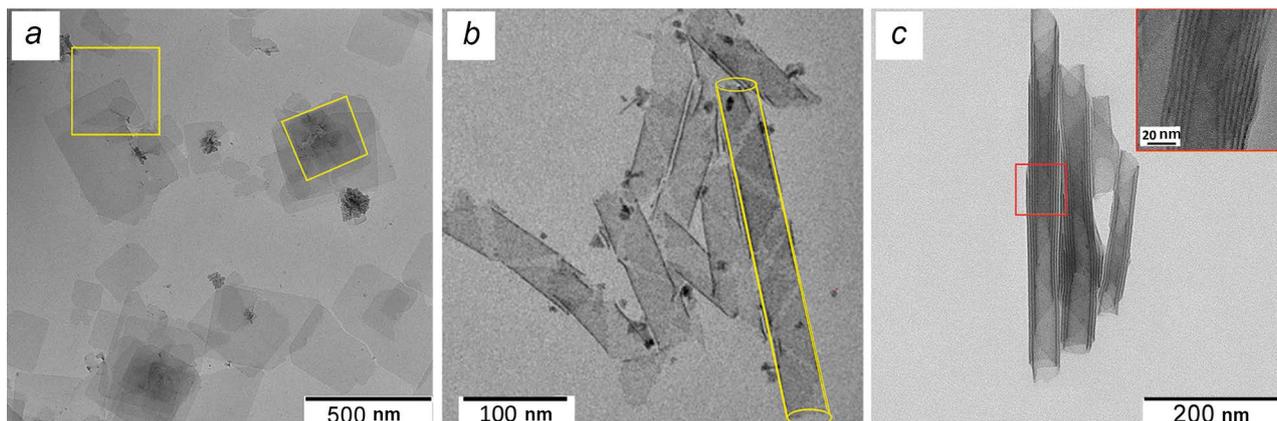


Fig. 2. TEM-micrographs of: a – flat two-dimensional CdTe nanosheets; b, c – rolled two-dimensional CdSe nanosheets. The yellow lines outline the contours of the nanoparticles. The inset (c) shows an enlarged view of a folded CdSe nanosheet, highlighted with a red frame.

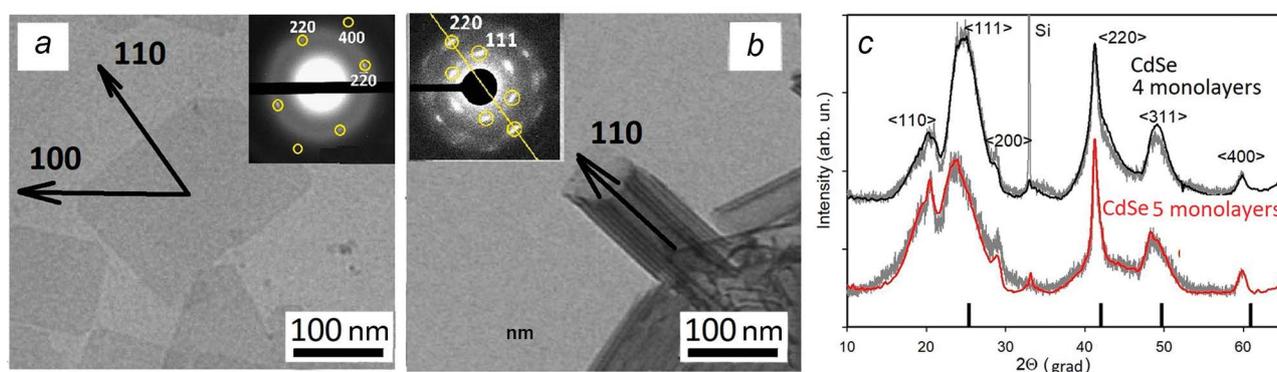


Fig. 3. TEM-mage of a single flat CdTe nanosheet (a) and its folding under ligand exchange with thiol-containing ligands (b). The arrows indicate the main crystallographic directions. The inserts show the electron diffraction patterns. On X-ray diffraction patterns of 4 and 5 monolayer CdSe nanosheets (c), the strokes indicate the position of the reflections for the CdSe standard (JCPDS 19-191).

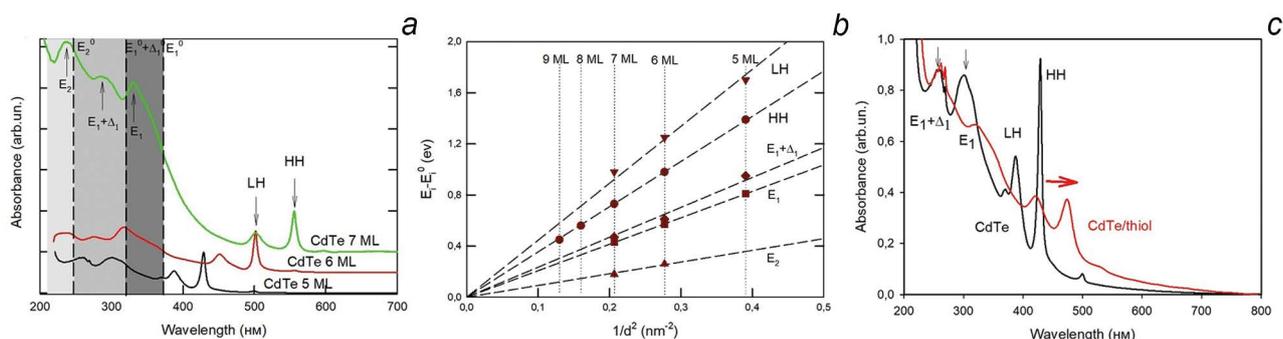


Fig. 4. a – Typical absorption spectra of CdTe nanosheets with the thickness of 5, 6, and 7 monolayers, the arrows indicate the exciton transitions; b – the dependence of the size effect $E_1 - E_1^0$ on the nanosheet thickness d ; c – the shift of exciton bands in two-dimensional CdTe nanosheets under the attachment of thiol-containing ligands using the example of hexadecanethiol.

References

1. D.V. Talapin, J.-S. Lee, M.V. Kovalenko, E.V. Shevchenko *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 389. DOI: 10.1021/cr900137k.
2. S.B. Brichkin, V.F. Razumov *Russ. Chem. Rev.*, 2016, **85**(12), 1297. DOI: 10.1070/RCR4656.
3. R.B. Vasiliev, D.N. Dirin, A.M. Gaskov *Russ. Chem. Rev.*, 2011, **80**(12), 1139. DOI: 10.1070/RC2011v080n12ABEH004240.
4. M. Nasilowski, B. Mahler, E. Lhuillier, S. Ithurria, B. Dubertret *Chem. Rev.* 2016, **116**, 10934. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00164.
5. S. Ithurria, B. Dubertret *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16504. DOI: 10.1021/ja807724e.
6. S. Ithurria, M.D. Tesier, B. Mahler, R.P.S.M. Lobo, B. Dubertret, A.L. Efras *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 936. DOI: 10.1038/nmat3145.
7. M.S. Sokolikova, R.B. Vasiliev, A.M. Gaskov *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, **59**(5), 413. DOI: 10.1134/S0036023614050179.

8. **S. Ithurria, G. Bousquet, B. Dubertret**
J. Am. Chem. Soc., 2011, **133**, 3070. DOI: 10.1021/ja110046d.
9. **S. Pedetti, B. Nadal, E. Lhuillier, B. Mahler, C. Bouet, B. Abecassis, X. Xu, B. Dubertret**
Chem. Mater., 2013, **25**, 2455. DOI: 10.1021/cm4006844.
10. **Z. Li, H. Qin, D. Guzun, M. Benamara, G. Salamo, X. Peng**
Nano. Res., 2012, **5**, 337. DOI: 10.1007/s12274-012-0214-5.
11. **N.N. Shlenskaya, Y. Yao, T. Mano, T. Kuroda, A.V. Garshev, V.F. Kozlovskii, A.M. Gaskov, R.B. Vasiliev, K. Sakoda**
Chem. Mater., 2017, **29**(2), 579.
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03876.
12. **R.B. Vasiliev, E.P. Lazareva, D.A. Karlova, A.V. Garshev, Y. Yao, T. Kuroda, A.M. Gaskov, K. Sakoda**
Chem. Mater., 2018, **30**(5), 1710.
DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b05324.
13. **J. Joo, J.S. Son, S.G. Kwon, J.H. Yu, T. Hyeon**
J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**, 5632. DOI: 10.1021/ja0601686.
14. **Y.-H. Liu, V.L. Wayman, P.C. Gibbons, R.A. Loomis, W.E. Buhro**
Nano Lett., 2010, **10**(1), 352. DOI: 10.1021/nl903740p.
15. **R.B. Vasiliev, A.I. Lebedev, E.P. Lazareva, N.N. Shlenskaya, V.B. Zaytsev, A.G. Vitukhnovsky, Y. Yao, K. Sakoda**
Phys. Rev. B, 2017, **95**, 165414. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.165414.

Дифференцирование оптических сигналов с помощью диэлектрических ступенек на поверхности двумерного волновода*

В.А. Сойфер, Л.Л. Досколович, Н.В. Головастиков, Е.А. Безус, Д.А. Быков

Предложены две простые планарные структуры, позволяющие осуществлять пространственное дифференцирование профиля оптического пучка, распространяющегося в плоскопараллельном волноводе. Дифференциатор в пропускании состоит из одной субволновой диэлектрической ступеньки на поверхности волновода. Дифференциатор в отражении состоит из двух выемок на поверхности волновода. В обоих случаях дифференцирование осуществляется при наклонном падении и связано с возбуждением собственных мод исследуемых дифракционных структур, локализованных в ступеньке или в области между выемками. Описана возможность достижения требуемого соотношения между качеством дифференцирования и амплитудой продифференцированного пучка посредством управления добротностью возбуждаемых резонансов. Результаты численного моделирования демонстрируют высокое качество дифференцирования. Представленный дифференциатор может найти применение в сверхбыстрых системах полностью оптических вычислений и системах обработки оптических сигналов.

Ключевые слова: оптические вычисления, оптический резонанс, интегральная оптика, субволновые структуры, формирование лазерного пучка.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 18-37-20038 и 16-29-11683).

Введение

В последние годы аналоговые оптические вычисления привлекают большое внимание в связи с тем, что они могут быть использованы для быстрого и эффективного решения ряда важных вычислительных задач. Одной из базовых операций аналоговой обработки оптических сигналов

является пространственное дифференцирование профилей оптических пучков в отражении и в пропускании. Обычно для реализации этой операции используются громоздкие оптические системы, состоящие из набора линз, пространственного модулятора света и дифракционных решеток [1]. Недавно были предложены пространственные дифференциаторы, основанные на структурах нанопластики и имеющие толщину, сравнимую с длиной волны об-



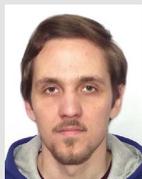
СОЙФЕР

Виктор Александрович
академик, профессор,
научный руководитель
Института систем обработки
изображений РАН – филиала ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН



ДОСКОЛОВИЧ

Леонид Леонидович
профессор,
Институт систем обработки
изображений РАН – филиал ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН



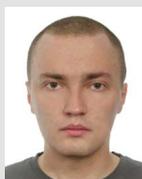
ГОЛОВАСТИКОВ

Никита Владимирович
Институт систем обработки
изображений РАН – филиал ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН



БЕЗУС

Евгений Анатольевич
Институт систем обработки
изображений РАН – филиал ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН



БЫКОВ

Дмитрий Александрович
Институт систем обработки
изображений РАН – филиал ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН

рабатываемого оптического сигнала. В частности, в работах [2–5] рассматриваются компактные аналоги оптического Фурье-коррелятора, в которых пространственный фильтр состоит из метаповерхности, кодирующей комплексный коэффициент пропускания дифференцирующего фильтра. В работах [2, 6–10] были предложены различные резонансные структуры, содержащие наборы однородных слоев и дифракционные решетки и предназначенные для пространственного дифференцирования оптических пучков. Возможность применения таких структур для выполнения оптического дифференцирования связана с тем, что профиль Фано, описывающий коэффициенты отражения или пропускания вблизи резонанса, может аппроксимировать передаточную функцию дифференцирующего фильтра [11–14].

Большой интерес представляет разработка планарных (интегрированных на чипе) дифференциаторов, в которых обрабатываемый оптический сигнал распространяется в некоторой волноводной структуре. В работе [15] был предложен планарный аналог брэгговской решетки с дефектным слоем, выполняющей операцию оптического дифференцирования пучков блоховских поверхностных волн, распространяющихся вдоль границы раздела между однородной средой и диэлектрическим фотонным кристаллом. В то же время в широком классе планарных (интегральных) оптоэлектронных систем спектральная или пространственная фильтрация оптических сигналов осуществляется в плоскопараллельном волноводе (платформа «диэлектрик на диэлектрике») [16–17]. В этом случае обрабатываемый сигнал соответствует суперпозиции волноводных мод с различными направлениями распространения.

В настоящей работе мы представляем две простые планарные структуры, позволяющие дифференцировать оптический пучок, распространяющийся в плоскопараллельном волноводе, в пропускании

и в отражении. Дифференциатор в пропускании представляет собой одну диэлектрическую ступеньку на поверхности плоскопараллельного волновода. Дифференциатор в отражении соответствует двум выемкам на поверхности волноводного слоя. Возможность дифференцирования связана с резонансным возбуждением кросс-поляризованной собственной моды структуры (ступеньки или области между выемками). Добротность резонансов сильно изменяется вдоль дисперсионных кривых, а также при изменении ширины выемок, что позволяет управлять соотношением между качеством дифференцирования и энергией выходного пучка. Представленные результаты строгого численного моделирования подтверждают высокую точность пространственного интегрирования и дифференцирования. Также показано, что структуру со ступенькой можно использовать в качестве высокодобротного фильтра, поскольку в силу существования в исследуемой структуре связанных состояний в континууме [18–19], добротность возбуждаемого резонанса может быть сколь угодно большой.

Дифракция волноводных пучков на ступеньках волновода

Рассмотрим преобразование пространственного профиля ТЕ-поляризованного (*Transverse Electric, s*-поляризованного) оптического пучка, распространяющегося в волноводе, которое происходит при дифракции на неоднородной поверхности волновода. В системе координат (x_{inc}, y_{inc}) , связанной с падающим пучком (рис. 1), наклонно падающий пучок с углом падения θ_0 может быть представлен в виде суперпозиции мод плоскопараллельного волновода одной частоты ω_0 , но с различными пространственными частотами $k_{x,inc} = k_0 n_{wg,TE} \sin \theta_{inc}$, где $k_0 = \omega_0/c$ – волновое число, θ_{inc} – угол между направлением распространения моды и осью y_{inc} . Будем полагать, что пространственный спектр падающего

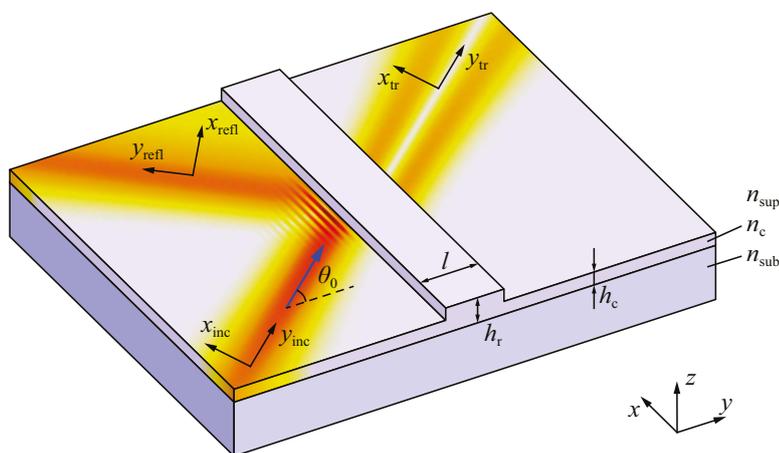


Рис. 1. Геометрия задачи дифракции волноводной моды на диэлектрической ступеньке.

пучка $G(k_{x,inc})$, $|k_{x,inc}| \leq g$ достаточно узок, так что $g = k_0 n_{wg,TE}$. В этом случае поле пучка может быть представлено в виде [6, 12]:

$$\begin{aligned} \Psi_{inc,wg}(x_{inc}, y_{inc}) &= \exp(ik_0 n_{wg,TE} y_{inc}) P_{inc,wg}(x_{inc}) = \\ &= \exp(ik_0 n_{wg,TE} y_{inc}) \int G(k_{x,inc}) \exp(ik_{x,inc} x_{inc}) dk_{x,inc}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $P_{inc,wg}(x_{inc})$ – профиль пучка в некоторой плоскости внутри волноводного слоя, например, при $z = h_c/2$.

Спектр преобразованного (отраженного или прошедшего) пучка после дифракции на неоднородной поверхности волновода (рис. 1) может быть получен умножением спектра падающего пучка $G(k_{x,inc})$ на коэффициент отражения $R(k_x)$ или пропускания $T(k_x)$ рассматриваемой структуры соответственно, рассматриваемые как функции x -компоненты волнового вектора пространственные частоты ТЕ-поляризованных мод, составляющих падающий пучок, записанные в системе координат, связанной со структурой:

$$\begin{aligned} k_x(k_{x,inc}) &= k_0 n_{wg,TE} \sin(\theta_{inc} + \theta_0) \approx \\ &\approx k_{x,inc} \cos\theta_0 + k_{x,0} k_{x,0} = k_0 n_{wg,TE} \sin\theta_0. \end{aligned} \quad (2)$$

Профили отраженного и прошедшего пучков (рис. 1) имеют вид (в соответствующих системах координат):

$$\begin{aligned} P_{refl}(x_{refl}) &= \int G(k_{x,inc}) R(k_x(k_{x,inc})) \exp(ik_{x,inc} x_{refl}) dk_{x,inc} \\ P_{tr}(x_{tr}) &= \int G(k_{x,inc}) T(k_x(k_{x,inc})) \exp(ik_{x,inc} x_{tr}) dk_{x,inc}. \end{aligned} \quad (3)$$

Из (1), (3) следует, что преобразование профиля пучка при дифракции на неоднородной поверхности волновода может быть описано в терминах теории линейных систем. Передаточные функции (ПФ), описывающие преобразование профиля отраженного и прошедшего пучков, имеют вид [6, 12]:

$$\begin{aligned} H_R(k_{x,inc}) &= R_{TE}(k_{x,inc} \cos\theta_0 + k_{x,0}), \\ H_T(k_{x,inc}) &= T_{TE}(k_{x,inc} \cos\theta_0 + k_{x,0}). \end{aligned} \quad (4)$$

Для осуществления дифференцирования необходимо, чтобы коэффициент отражения (пропускания) обращался в ноль в резонансных условиях. Действительно, в этом случае ПФ (4), разложенные в ряд Тейлора в точке $k_{x,inc} = 0$ до линейного члена $H_{R,T}(k_{x,inc}) \approx \alpha_{R,T} k_{x,inc}$, будут совпадать с ПФ идеально-го дифференциатора $H_{diff}(k_{x,inc}) = ik_{x,inc}$.

Полученные выражения (1), (3), (4) справедливы для дифракции волноводного пучка на планарной дифракционной структуре произвольной геометрии. В настоящей статье в качестве примеров предложены дифференциаторы, состоящие из бороздок и ступенек на поверхности волновода. Эти объекты можно рассматривать как частный случай планарной дифракционной решетки, для которой коэффициент заполнения периода решетки (fill factor) стремится к единице.

Дифференциатор в пропускании: ступенька на поверхности волновода

Итак, показано, что планарная структура будет выполнять дифференцирование монохроматического пучка, распространяющегося в плоскопараллельного волноводе, в пропускании в том случае, если ее коэффициент пропускания обращается в ноль. В качестве такой структуры авторами настоящей статьи предложена простая ступенька, расположенная на поверхности плоскопараллельного волновода. Геометрия структуры показана на рис. 1.

Указанная структура может иметь резкие резонансные особенности, связанные с возбуждением квази-ТМ-поляризованных (*Transverse Magnetic*, p -поляризованных) собственных мод ступеньки. Это объясняется тем, что в границах определенных углов падения отсутствует вытекание энергии из ступеньки в виде отраженных и прошедших ТМ-поляризованных мод, а также в виде континуума плоских волн, распространяющихся в область над структурой и в подложку («паразитное рассеяние»). Действительно, обозначим как $k_{x,inc} = k_0 n_{wg,TE} \sin\theta$ x -компоненту волнового вектора падающей ТЕ-поляризованной моды, параллельную границам ступеньки. Здесь $k_0 = 2\pi/\lambda$ – волновое число. Согласно граничным условиям уравнений Максвелла компонента $k_{x,inc}$ должна сохраняться, то есть она одинакова для всех волн, составляющих отраженное и прошедшее поля, в том числе излучение, рассеянное из волновода. Таким образом, при углах падения $\theta > \theta_{cr,1} = \arcsin(n_{wg,TM} / n_{wg,TE})$, отраженные и прошедшие ТМ-поляризованные моды становятся затуха-

ющими (отраженное и прошедшее поля содержат только ТЕ-поляризованную моду). Кроме того, при $\theta > \theta_{cr,1}$ величина $k_{x,inc}$ также превосходит величину волнового вектора распространяющихся плоских волн над и под волноводом (в областях с показателями преломления n_{sup} и n_{sub} соответственно), и, таким образом, падающая ТЕ-поляризованная мода не рассеивается из волноводного слоя. Следовательно, при $\theta > \theta_{cr,1}$ коэффициенты отражения и пропускания, соответствующие ТЕ-поляризованным модам, удовлетворяют равенству $|R_{TE}|^2 + |T_{TE}|^2 = 1$ в соответствии с законом сохранения энергии, поскольку материалы структуры предполагаются непоглощающими и паразитного рассеяния и преобразования поляризации не происходит [20]. Таким образом, ступенька играет роль фотонного волновода с прямоугольным сечением, поддерживающего собственную ТМ-поляризованную моду, при условии $\theta_{cr,1} < \theta < \theta_{cr,2}$, где $\theta_{cr,2} = \arcsin(n_{r,TM} / n_{r,TE})$ соответствует углу отсечки ТМ-моды в области ступеньки.

В рамках метода эффективной среды [21] такие моды могут быть приближенно описаны дисперсионным соотношением ТЕ-поляризованных мод диэлектрического плоскопараллельного волновода с толщиной l , при этом в качестве значений показателей преломления ядра волновода и обкладок используются значения $n_{r,TM}$ и $n_{wg,TM}$ соответственно. Дисперсионное соотношение мод симметричного плоскопараллельного волновода может быть записано в следующем виде [22]:

$$l = \frac{\pi m + \text{arg}r(\theta)}{k_0 n_{r,TM} \cos\theta} \quad (5)$$

где целое число m – порядок моды, а $r(\theta)$ – комплексный коэффициент отражения ТЕ-поляризованной плоской волны от границы раздела между средами

с показателями преломления $n_{r,TM}$ и $n_{wg,TM}$. Дисперсионное соотношение на основе метода эффективной среды (5) может быть уточнено за счет использования значений коэффициента отражения ТМ-поляризованной моды $r_{mode,TM}(\theta)$ от границы раздела между волноводами с толщинами h_r (область ступеньки) и h_c (область вне ступеньки) вместо коэффициента отражения плоской волны $r(\theta)$.

Для численного моделирования была выбрана структура со следующими параметрами (рис. 1): показатель преломления волноводного слоя и ступеньки $n_c = 3.3212$ (GaP при длине волны $\lambda = 630$ нм), показатели преломления подложки и области над структурой $n_{sub} = 1.45$ (плавленый кварц) и $n_{sup} = 1$ соответственно, толщина волновода $h_c = 80$ нм, толщина волновода в области ступеньки $h_r = 110$ нм. В этом случае при длине волны $\lambda = 630$ нм волновод является одномодовым как для ТЕ-, так и для ТМ-поляризации, и эффективные показатели преломления мод равны $n_{wg,TE} = 2.5913$ и $n_{wg,TM} = 1.6327$ соответственно. Эффективные показатели преломления мод при $h_r = 110$ нм равны $n_{r,TE} = 2.8192$ и $n_{r,TM} = 2.1867$.

На рис. 2а показано пропускание $|T_{TE}(l, \theta)|^2$ ступеньки в зависимости от угла падения θ и длины ступеньки l в случае падения ТЕ-поляризованной моды, где $T_{TE}(l, \theta)$ –

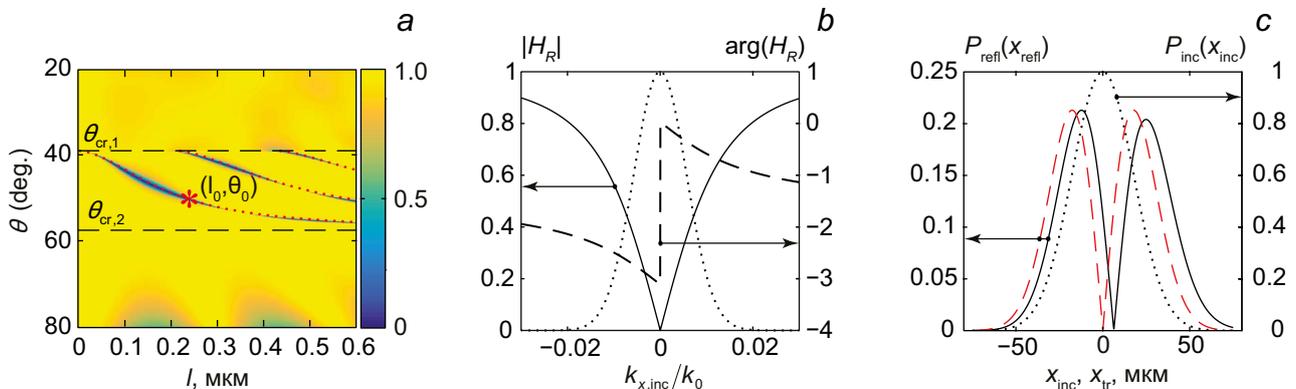


Рис. 2. а – Спектр пропускания $|T_{TE}(l, \theta)|^2$ ступеньки на волноводе; границы резонансной области, соответствующие углам отсечки ТМ-поляризованных мод вне ступеньки $\theta_{cr,1}$ и внутри ступеньки $\theta_{cr,2}$ – черные штриховые прямые, дисперсионные кривые кросс-поляризованных мод ступеньки $l(\theta)$ – красные точечные кривые. б – Амплитуда (сплошная линия) и фаза (штриховая линия, ось справа) ПФ $H_r(k_{x,inc})$, рассчитанная в точке (l_0, θ_0) (отмечена красной звездочкой в части (а) рисунка), нормированный спектр падающего гауссова пучка – точечная линия. в – Профиль прошедшего пучка (сплошная черная линия), аналитически вычисленная производная гауссовой функции (штриховая красная линия, ось слева), профиль падающего пучка (черная точечная линия, ось справа).

комплексный коэффициент пропускания. Коэффициент пропускания был рассчитан с использованием собственной реализации неперидической модификации метода Фурье-мод (aRCWA) [23–24], который является признанным методом численного решения уравнений Максвелла. На *рис. 2a* видно, что в пропускании присутствует ряд резких резонансных особенностей. Резонансные минимумы пропускания находятся в диапазоне углов падения $\theta_{cr,1} < \theta < \theta_{cr,2}$, соответствующих углам отсечки ТМ-поляризованной моды в области волновода вне ступеньки $\theta_{cr,1} = \arcsin(n_{wg, TM} / n_{wg, TE}) = 39.05^\circ$ и в области ступеньки $\theta_{cr,2} = \arcsin(n_{r, TM} / n_{r, TE}) = 57.55^\circ$ (отмечены пунктирными прямыми на *рис. 2a*). Важно отметить, что пропускание в минимумах строго обращается в ноль. Дисперсионные кривые $l = l(\theta)$, рассчитанные по формуле (5) с учетом коэффициента отражения ТМ-поляризованной моды (красные точечные кривые на *рис. 2a*), находятся в отличном соответствии с положением резонансов. Это подтверждает гипотезу о том, что резонансные особенности исследуемой структуры действительно связаны с возбуждением кросс-поляризованных мод ступеньки.

Кроме того, из *рис. 2a* следует, что при различных ширинах ступеньки резонансные максимумы и минимумы имеют различную угловую ширину, изменяющуюся от единиц до тысячных градуса и менее. Это изменение добротности резонансов вызвано взаимодействием резонансов двух видов: ТЕ-резонансов Фабри – Перо и ТМ-волноводного резонанса. Когда два типа резонансов взаимодействуют, возникают так называемые матричные резонансы Фабри – Перо, которые могут иметь очень высокую добротность [25]. Фактически добротность резонансов в указанной структуре может обращаться в бесконечность, то есть структура поддерживает так называемые связанные состояния в кон-

тинууме [18, 19], что позволяет использовать ее как высокодобротный фильтр.

Для оценки качества дифференцирования была промоделирована дифракция пучка, распространяющегося в волноводе и имеющего гауссов профиль $P_{inc}(x_{inc}) = \exp(-x_{inc}^2 / \sigma^2)$, $\sigma = 25$ мкм. Соответствующая ПФ $H_T(k_{x, inc})$, рассчитанная в точке $(l_0, \theta_0) = (0.24 \text{ мкм}, 50.14^\circ)$, где l_0 и θ_0 – длина ступеньки и угол падения, при которых коэффициент пропускания обращается в ноль, показана на *рис. 2b*. На *рис. 2b* видно, что соответствующая ПФ в окрестности точки $k_{x, inc} = 0$ хорошо совпадает с ПФ идеального дифференциатора $H_{diff}(k_{x, inc}) = ik_{x, inc}$, и нормированный спектр пучка $G(k_{x, inc}) \sim \exp(-k_{x, inc}^2 \sigma^2 / 4)$ (показан пунктирной линией) лежит в интервале линейности ПФ $H_T(k_{x, inc})$. Отметим, что линейная фаза ПФ приводит лишь к сдвигу прошедшего пучка аналогично эффекту Гуса – Хенхен и не влияет на качество дифференцирования.

Профиль прошедшего пучка $P_{tr}(x_{tr})$ был рассчитан с помощью уравнения (3). На *рис. 2c* показаны падающий пучок (точечная кривая), абсолютная величина рассчитанного профиля прошедшего пучка (сплошная кривая), а также абсолютная величина аналитически рассчитанной производной гауссовой функции (красная штриховая кривая). Аналитически рассчитанная производная нормирована таким образом, чтобы ее максимальное значение совпадало с максимальным значением прошедшего сигнала. На *рис. 2c* видно высокое качество дифференцирования: значение нормированного среднего квадратического отклонения (СКО) прошедшего пучка от аналитически рассчитанной производной составляет 3.5%. Отметим, что при расчете СКО сдвиг прошедшего пучка не учитывался (то есть минимумы прошедшего пучка и точной производной были совмещены).

Отметим, что соотношением между качеством дифференцирования и амплитудой прошедшего пучка можно управлять за счет выбора резонансной точки в спектре пропускания (l_0, θ_0) , в которой добротность резонанса принимает другое значение. Большая добротность означает, что ПФ имеет меньший интервал линейности, но большую амплитуду. Таким образом, в этом случае следует ожидать ухудшения качества дифференцирования и одновременного увеличения амплитуды прошедшего пучка. Кроме того, выбором резонансной точки (l_0, θ_0) можно влиять на длину дифференциатора. В частности, в окрестности угла отсечки $\theta_{cr,1}$ длина ступеньки может составлять 10–100 нм в зависимости от требуемой добротности резонанса.

Также следует отметить, что дифференцирование более высокого порядка может быть реализовано с помощью нескольких последовательно рас-

положенных ступенек на поверхности волновода (число ступенек равно порядку вычисляемой производной) аналогично тому, как это было сделано в работе [26] для случая дифференциаторов на основе дифракционных решеток, также работающих в пропускании.

Дифференциатор в отражении: W-образный волновод

Как было показано ранее, для выполнения дифференцирования в отражении коэффициент отражения дифракционной структуры должен обращаться в ноль. Условие нулевого отражения может строго выполняться для резонансных диэлектрических структур, имеющих горизонтальную плоскость симметрии [27]. В качестве такой структуры рассмотрим так называемый плоскопараллельный волновод с «W-образным» профилем показателя преломления (*W-type waveguide*) [28] (рис. 3а). Указанная структура состоит из центрального слоя (показатель преломления n_{wg} , толщина h_{wg}) и двух слоев-обкладок (показатель преломления $n_{cl} < n_{wg}$, толщины h_{cl}). Если показатели преломления среды над и под структурой $n_{sup} > n_{cl}$, то в данной структуре возможны резонансы, связанные с возбуждением волноводной моды, локализованной в центральном слое (рис. 3а) [28]. При достаточной большой толщине обкладок h_{cl} указанная мода может быть приближенно описана модой плоскопараллельного волновода, соответствующего центральному слою структуры в бесконечных обкладках из материала n_{cl} . В этом случае возбуждение моды в трехслойной структуре на рис. 3а будет происходить в окрестности значений $k_x = k_{x,0}$, $\omega = \omega_0$,

удовлетворяющих дисперсионному уравнению плоскопараллельного волновода. Соответственно, при резонансных условиях коэффициент отражения будет обращаться в ноль при некоторых k_x , ω , находящихся в окрестности значений $k_{x,0}$, ω_0 . Отметим, что добротность резонанса (ширина резонансного минимума) для трехслойной структуры определяется толщиной h_{cl} слоев-обкладок. За счет выбора толщины h_{cl} можно получить требуемый интервал линейности для ПФ (4). Отметим, что ранее такая трехслойная структура была предложена для выполнения операции интегрирования профиля падающего пучка по пространственной переменной в пропускании [29].

Однако, несмотря на простоту структуры, практическая реализация такого дифференциатора связана с рядом сложностей. В силу условия $n_{sup} > n_{cl}$ такой дифференциатор требует использования призмы для ввода и вывода оптического пучка и поэтому не может быть компактным.

На основе рассмотренной трехслойной структуры авторами настоящей статьи предложен простой планарный дифференциатор, предназначенный для дифференцирования волноводных пучков в отражении и представляющий собой две выемки на поверхности плоскопараллельного волновода. Геометрия структуры показана на рис. 3с: толщина волноводного слоя w_{inc} , толщина выемок w_g , толщина ступеньки w_r , коэффициенты преломления центрального слоя, подложки и области над волноводом n_f , n_l и n_u , соответственно. Поскольку при фиксированной частоте $\omega = \omega_0$ эффективный показатель преломления волноводной моды n_{eff} [21] монотонно возрастает с толщиной волноводного слоя w [22], предложенная планарная структура может быть рассмотрена как прямой аналог трехслойной структуры с показателями преломления $n_{sup} = n_{eff}(w_{inc})$, $n_{cl} = n_{eff}(w_g)$, $n_{wg} = n_{eff}(w_r)$, $n_{wg} = n_{sup} > n_{cl}$.

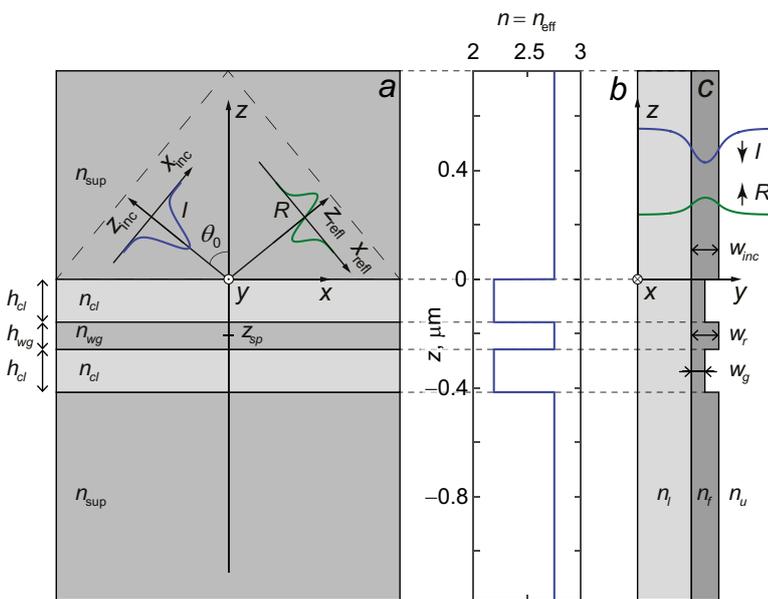


Рис. 3. Геометрия «обычной» (непланарной) трехслойной структуры (а) и предложенного планарного дифференциатора с двумя выемками (с); профиль соответствующего (эффективного) коэффициента преломления (b).

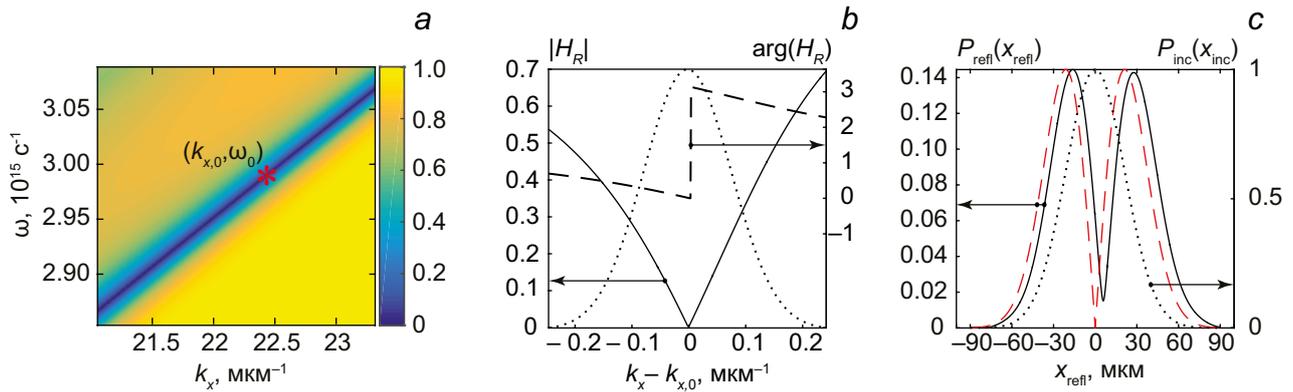


Рис. 4. а – Спектр отражения $|R(k_x, \omega)|$ планарной структуры; б – амплитуда (сплошная линия) и фаза (штриховая линия, ось справа) ПФ $H_R(k_{x,inc})$, рассчитанной в точке $(k_{x,0}, \omega_0)$ (отмечена красной звездочкой в части (а) рисунка), нормированный спектр падающего гауссова пучка – точечная линия. с – Профиль отраженного пучка (сплошная черная линия), аналитически вычисленная производная гауссовой функции (штриховая красная линия) (ось слева), профиль падающего пучка (черная точечная линия, ось справа).

Ширины выемок и ступеньки между выемками при этом совпадают с толщинами слоев–обкладок и центрального слоя непланарной структуры. Единственным важным отличием планарной структуры от «обычной» (непланарной) заключается в том, что коэффициент преломления n_{sup} заменяется эффективным показателем преломления волноводной моды, зависящим от частоты.

Отметим, что, как и в случае со ступенькой на волноводе, за счет достаточно большого угла падения при дифракции не происходит ни рассеивания энергии из волноводного слоя, ни конверсии поляризации. В результате в рассматриваемом случае для ТЕ-поляризованной моды выполняется закон сохранения энергии $|R|^2 + |T|^2 = 1$, и коэффициент отражения строго обращается в ноль. Кроме того, как и в случае трехслойной структуры, с увеличением ширины выемок h_d растет добротность возбуждаемого резонанса.

Для численного моделирования был выбран планарный дифференциатор со следующими параметрами (рис. 3с): длина волны в свободном пространстве $\lambda_0 = 630$ нм ($\omega_0 = 2.99 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$), $n_f = 3.3212$ (GaP), $n_l = 1.45$ (кварцевое стекло), $n_u = 1$, толщина волноводного слоя $w_{inc} = 100$ нм, толщина выемок $w_g = w_{inc}/2$, толщина ступеньки $w_r = w_{inc}$. Для волноводной моды с ТЕ-поляризацией эффективный показатель преломления волно-

водной моды в области ступеньки и выемок равны $n_{eff}(w_{inc}) = n_{eff}(w_r) = 2.7563$ и $n_{eff}(w_g) = 2.19$, соответственно. Ширина ступеньки $h_{wg} = 100$ нм, ширина выемок $h_d = \lambda_0/4 = 158$ нм.

В спектре отражения планарной структуры $|R(k_x, \omega)|$ на рис. 4а виден резонанс, связанный с возбуждением волноводной моды, локализованной в центральной ступеньке и распространяющейся вдоль оси x . Комплексный коэффициент отражения $R(k_x, \omega)$ был вычислен с использованием реализованного авторами статьи аперидической модификации метода Фурье-мод (aRCWA) [23–24].

Для подтверждения возможности дифференцирования выберем точку $(k_{x,0}, \omega_0) = (22.43 \text{ мкм}^{-1}, 2.99 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1})$, в которой коэффициент отражения $R(k_x, \omega)$ обращается в ноль (отмечена красной звездочкой на рис. 4а). Рассмотрим дифракцию на исследуемой волноводной структуре монохроматического волноводного пучка с гауссовым профилем $P_{inc}(x_{inc}) = \exp(-x_{inc}^2/\sigma_x^2)$, $\sigma_x = 30$ мкм, длина волны которого и угол падения соответствуют рассматриваемой точке. Из рис. 4б видно, что соответствующая ПФ в окрестности точки $k_{x,inc} = 0$ хорошо совпадает с ПФ идеального дифференциатора $H_{diff}(k_{x,inc}) = ik_{x,inc}$, и нормированный спектр пучка $G(k_{x,inc}) \sim \exp(-k_{x,inc}^2 \sigma_x^2/4)$ (показан пунктирной линией) лежит в интервале линейности ПФ $H_R(k_{x,inc})$. Отметим, что линейная фаза в ПФ описывает сдвиг отраженного пучка (эффект Гуса – Хенхен) и не влияет на качество дифференцирования. На рис. 4с показаны падающий пучок, модуль профиля отраженного пучка, рассчитанный по формуле (3), и модуль аналитически вычисленной производной гауссовской функции. Модуль производной приведен с масштабным множителем, выбранным из условия совпадения ее максимума с максимумом отраженного сигнала. На рис. 4с видно высокое качество дифференцирования: нормированное СКО между модулями отраженного

пучка и аналитической производной (без учета сдвига) составляет 3.9%. Отметим, что требуемого баланса между качеством дифференцирования и энергией отраженного пучка можно добиться за счет выбора толщин выемок h_d (добротности резонанса).

Заключение

В представленной работе предложены простые планарные структуры, предназначенные для дифференцирования ТЕ-поляризованных оптических пучков, распространяющихся в плоскопараллельном волноводе. Структура, осуществляющая дифференцирование в пропускании, представляет собой диэлектрическую ступеньку на поверхности волновода. Структура, осуществляющая дифференцирование в отражении, состоит из двух выемок на поверхности плоскопараллельного волновода. В обоих случаях операции дифференцирования осуществляются при наклонном падении и связаны с резонансным возбуждением собственной моды структуры, локализованной в ступеньке или в области между выемками. Кроме того, ширину минимума пропускания (отражения) дифференциального фильтра можно контролировать выбором резонансной точ-

ки либо выбором толщины выемок, что позволяет добиться требуемого соотношения между качеством дифференцирования и энергией выходного пучка. Результаты строгого электромагнитного моделирования демонстрируют возможность высококачественного оптического дифференцирования.

Полученные результаты могут найти применение при разработке и создании интегрированных «на чипе» систем для полностью оптических аналоговых вычислений. По мнению авторов, предложенные планарные структуры также могут быть использованы как интегральный пространственный (угловой) фильтр. В этой связи интересно, что структура, содержащая ступеньку, допускает существование связанных состояний в континууме, а значит позволяет достичь резонанса сколь угодно высокой добротности.

Литература

1. Y. Esumi, M.D. Kabir, F. Kannari *Optics Express*, 2009, 17(21), 19153. DOI: 10.1364/OE.17.019153.
2. A. Silva, F. Monticone, G. Castaldi, V. Galdi, A. Alù, N. Engheta *Science*, 2014, 343(6167), 160. DOI: 10.1126/science.1242818.
3. A. Pors, M.G. Nielsen, S.I. Bozhevolnyi *Nano Lett.*, 2015, 15(1), 791. DOI: 10.1021/nl5047297.
4. A. Chizari, S. Abdollahramezani, M.V. Jamali, J.A. Salehi *Opt. Lett.*, 2016, 41(15), 3451. DOI: 10.1364/OL.41.003451.
5. H. Babashah, Z. Kavehvash, S. Koochi, A. Khavasi *J. Opt. Soc. Am. B*, 2017, 34(6), 1270. DOI: 10.1364/JOSAB.34.001270.
6. L.L. Doskolovich, D.A. Bykov, E.A. Bezus, V.A. Soifer *Opt. Lett.*, 2014, 39(5), 1278. DOI: 10.1364/OL.39.001278.
7. T. Zhu, Y. Zhou, Y. Lou, H. Ye, M. Qiu, Z. Ruan, S. Fan *Nat. Commun.*, 2017, 8, 15391. DOI: 10.1038/ncomms15391.
8. Z. Ruan *Opt. Lett.*, 2015, 40(4), 601. DOI: 10.1364/OL.40.000601.
9. F. Zangeneh-Nejad, A. Khavasi, B. Rejaei *Opt. Commun.*, 2018, 407, 338. DOI: 10.1016/j.optcom.2017.09.078.
10. A. Yousefi, F. Zangeneh-Nejad, S. Abdollahramezani, A. Khavasi *Opt. Lett.*, 2016, 41(15), 3467. DOI: 10.1364/OL.41.003467.
11. N.V. Golovastikov, D.A. Bykov, L.L. Doskolovich *Opt. Lett.*, 2015, 40(15), 3492. DOI: 10.1364/OL.40.003492.
12. Н.В. Головастиков, Д.А. Быков, Л.Л. Досколович *Квантовая электроника*, 2014, 44(10), 984. DOI: 10.1070/QE2014v04n10ABEH015477.
13. D.A. Bykov, L.L. Doskolovich, A.A. Morozov, V.V. Podlipnov, E.A. Bezus, P. Verma, V.A. Soifer *Opt. Express*, 2018, 26(8), 10997. DOI: 10.1364/OE.26.010997.
14. Z. Dong, J. Si, X. Yu, X. Deng *Appl. Phys. Lett.*, 2018, 112(18), 181102. DOI: 10.1063/1.5026309.
15. L.L. Doskolovich, E.A. Bezus, D.A. Bykov, V.A. Soifer *J. Opt.*, 2016, 18(11), 115006. DOI: 10.1088/2040-8978/18/11/115006.
16. G. Calafiore, A. Koshelev, S. Dhuey, A. Goltsov, P. Sasorov, S. Babin, V. Yankov, S. Cabrini, C. Peroz *Light. Sci. Appl.*, 2014, 3, e203. DOI: 10.1038/lsa.2014.84.
17. T. Mossberg *Opt. Lett.*, 2001, 26(7), 414. DOI: 10.1364/OL.26.000414.
18. C.L. Zou, J.M. Cui, F.W. Sun, X. Xiong, X.B. Zou, Z.F. Han, G.C. Guo *Laser Photon. Rev.*, 2015, 9(1), 114. DOI: 10.1002/lpor.201400178.
19. E.A. Bezus, D.A. Bykov, L.L. Doskolovich *Photonics Research*, 2018, 6(11), 1084. DOI: 10.1364/PRJ.6.001084.
20. M. Hammer, A. Hildebrandt, J. Förstner *Opt. Lett.*, 2015, 40(16), 3711. DOI: 10.1364/OL.40.003711.
21. R.D. Kekatpure, A.C. Hryciw, E.S. Barnard, M.L. Brongersma *Opt. Express*, 2009, 17(26), 24112. DOI: 10.1364/OE.17.024112.
22. G. Lifante *Integrated Photonics: Fundamentals*, England, Chichester, Southern Gate, John Wiley & Sons Ltd, 2003, 184 pp. DOI: 10.1002/0470861401.
23. E. Silberstein, P. Lalanne, J.-P. Hugonin, Q. Cao *J. Opt. Soc. Am. A*, 2001, 18(11), 2865. DOI: 10.1364/JOSAA.18.002865.
24. J.P. Hugonin, P. Lalanne *J. Opt. Soc. Am. A*, 2005, 22(9), 1844. DOI: 10.1364/JOSAA.22.001844.
25. V. Karagodsky, C. Chase, C.J. Chang-Hasnain *Opt. Lett.*, 2011, 36(9), 1704. DOI: 10.1364/OE.20.010888.
26. Д.А. Быков, Л.Л. Досколович, В.А. Соифер *ЖЭТФ*, 2012, 141(5), 832. DOI: 10.1134/S1063776112030028.
27. E. Popov, L. Mashev, D. Maystre *Opt. Acta (Lond.)*, 1986, 33(5), 607. DOI: 10.1086/155958.
28. J. Hu, C.R. Menyuk *Adv. Opt. Photonics*, 2009, 1(1), 58. DOI: 10.1364/AOP.1.000058.
29. F. Zangeneh-Nejad, A. Khavasi *Opt. Lett.*, 2017, 42, 1954. DOI: 10.1364/OL.42.001954.

English

Differentiation of Optical Signals with Dielectric Ridges on Top of a Slab Waveguide*

Victor A. Soifer

Academician, Professor,
 Scientific Director of RAS Image Processing Systems Institute –
 Branch of FSRC “Crystallography and Photonics”, RAS
 soifer@ssau.ru

Leonid L. Doskolovich

Professor,
 RAS Image Processing Systems Institute –
 Branch of FSRC “Crystallography and Photonics”, RAS
 leonid@smr.ru

Nikita V. Golovastikov

RAS Image Processing Systems Institute –
 Branch of FSRC “Crystallography and Photonics”, RAS
 nikita.golovastikov@gmail.com

Evgeni A. Bezus

RAS Image Processing Systems Institute –
 Branch of FSRC “Crystallography and Photonics”, RAS
 evgeni.bezus@gmail.com

Dmitry A. Bykov

RAS Image Processing Systems Institute –
 Branch of FSRC “Crystallography and Photonics”, RAS
 bykovd@gmail.com

Abstract

We propose two simple planar structures that enable spatial differentiation of the profile of optical beams propagating in a slab waveguide. The differentiator operating in transmission consists of a single subwavelength dielectric ridge on the surface of a slab waveguide. The differentiator operating in reflection consists of two grooves on the surface of a slab waveguide. In both cases the differentiation is performed at oblique incidence of the beam and is associated with the resonant excitation of the considered structures eigenmodes localized at the ridge or at the ridge between two grooves. It is shown that the required balance between the differentiation quality and the amplitude of the differentiated beam can be achieved by manipulating the quality factor of the resonance. The presented numerical simulation results demonstrate high-quality differentiation. The proposed differentiator may find application in ultrafast analog computing and signal processing systems.

Keywords: optics in computing, resonance, integrated optics, subwavelength structures, laser beam shaping.

* The work was financially supported by RFBR (projects 18-37-20038 and 16-29-11683).

Images & Tables

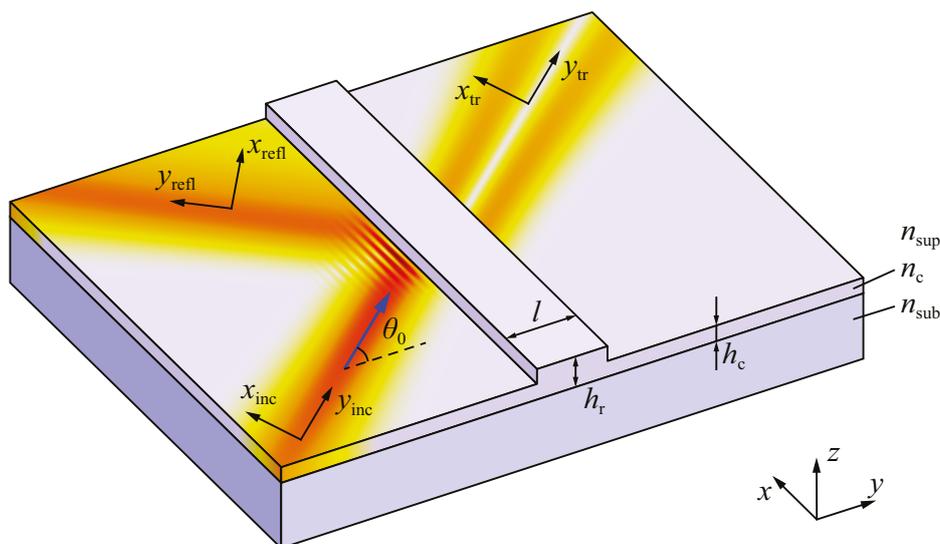


Fig. 1. Geometry of the problem of diffraction of a waveguide mode on a dielectric ridge.

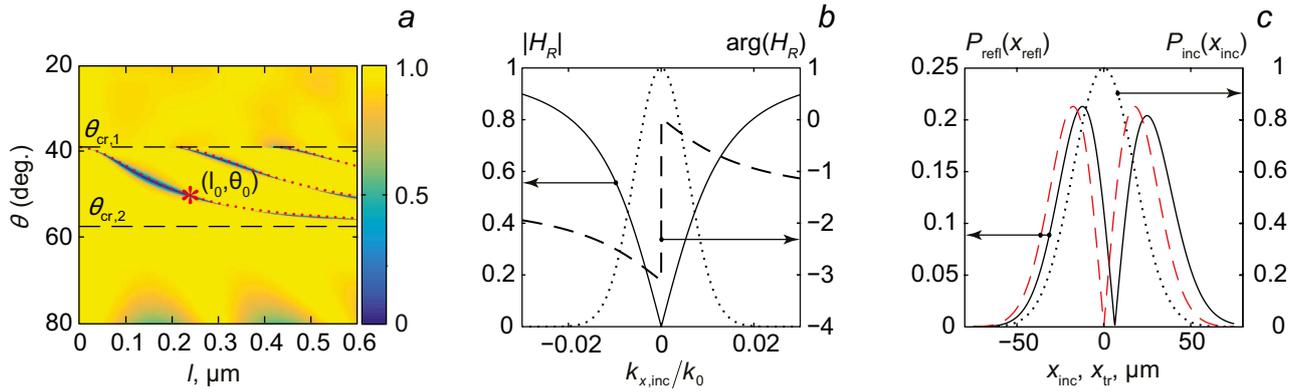


Fig. 2. a – Transmission spectrum $|T_{TE}(l, \theta)|^2$ of the waveguide ridge; the boundaries of the resonance region corresponding to the cutoff angles of the TM-modes outside the ridge $\theta_{cr,1}$ and inside the ridge $\theta_{cr,2}$ are shown by the black dashed lines, the dispersion of the cross-polarized modes of the ridge $l(\theta)$ is shown by the dotted red curves. b – Amplitude (solid line) and argument (dashed line, right vertical axis) of the TF $H_R(k_{x,inc})$ calculated at point (l_0, θ_0) (marked as a red asterisk in (a)); normalized spectrum of the incident beam is shown by the dotted line. c – Transmitted beam profile (solid black line), analytically calculated derivative of the Gaussian function (dashed red line, left vertical axis), incident beam profile (dotted black line, right vertical axis).

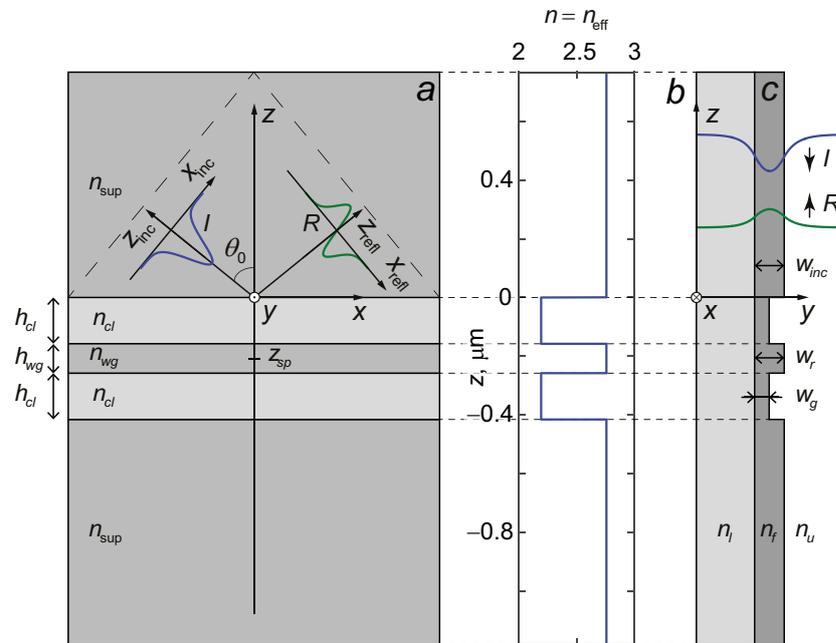


Fig. 3. Geometry of a conventional (non-integrated) three-layer resonant structure (a) and of the proposed two-groove planar differentiator (c), and the corresponding refractive (effective refractive) index profile (b).

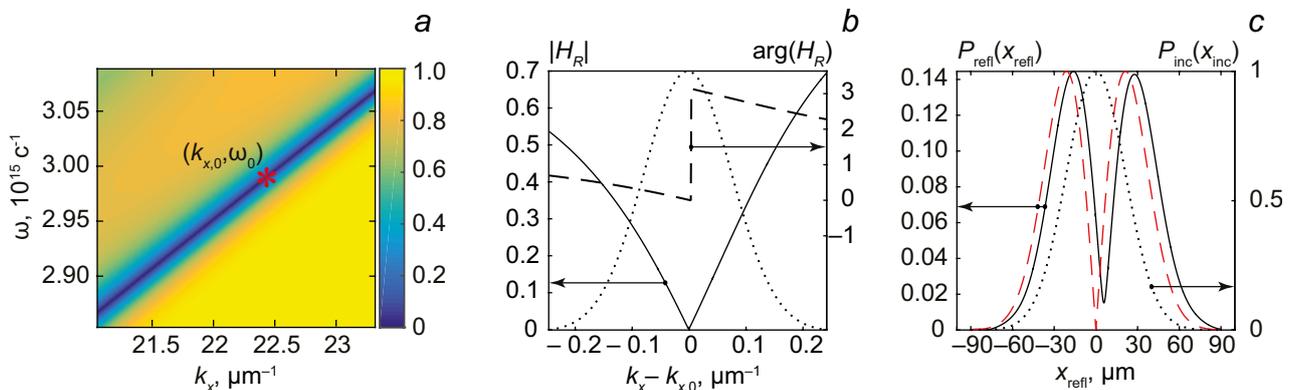


Fig. 4. a – Reflection spectrum $|R(k_x, \omega)|$ of the planar structure; b – amplitude (solid line) and argument (dashed line, right vertical axis) of the TF $H_R(k_{x,inc})$ calculated at point $(k_{x,0}, \omega_0)$ (marked as a red asterisk in (a)); normalized spectrum of the incident beam is shown by the dotted line. c – Reflected beam profile (solid black line), analytically calculated derivative of the Gaussian function (dashed red line, left vertical axis), incident beam profile (dotted black line, right vertical axis).

References

1. **Y. Esumi, M.D. Kabir, F. Kannari**
Optics Express, 2009, **17**(21), 19153. DOI: 10.1364/OE.17.019153.
2. **A. Silva, F. Monticone, G. Castaldi, V. Galdi, A. Alù, N. Engheta**
Science, 2014, **343**(6167), 160. DOI: 10.1126/science.1242818.
3. **A. Pors, M.G. Nielsen, S.I. Bozhevolnyi**
Nano Lett., 2015, **15**(1), 791. DOI: 10.1021/nl5047297.
4. **A. Chizari, S. Abdollahramezani, M.V. Jamali, J.A. Salehi**
Opt. Lett., 2016, **41**(15), 3451. DOI: 10.1364/OL.41.003451.
5. **H. Babashah, Z. Kavehvasht, S. Koochi, A. Khavasi**
J. Opt. Soc. Am. B, 2017, **34**(6), 1270.
DOI: 10.1364/JOSAB.34.001270.
6. **L.L. Doskolovich, D.A. Bykov, E.A. Bezus, V.A. Soifer**
Opt. Lett., 2014, **39**(5), 1278. DOI: 10.1364/OL.39.001278.
7. **T. Zhu, Y. Zhou, Y. Lou, H. Ye, M. Qiu, Z. Ruan, S. Fan**
Nat. Commun., 2017, **8**, 15391. DOI: 10.1038/ncomms15391.
8. **Z. Ruan**
Opt. Lett., 2015, **40**(4), 601. DOI: 10.1364/OL.40.000601.
9. **F. Zangeneh-Nejad, A. Khavasi, B. Rejaei**
Opt. Commun., 2018, **407**, 338. DOI: 10.1016/j.optcom.2017.09.078.
10. **A. Youssefi, F. Zangeneh-Nejad, S. Abdollahramezani, A. Khavasi**
Opt. Lett., 2016, **41**(15), 3467. DOI: 10.1364/OL.41.003467.
11. **N.V. Golovastikov, D.A. Bykov, L.L. Doskolovich**
Opt. Lett., 2015, **40**(15), 3492. DOI: 10.1364/OL.40.003492.
12. **Н.В. Головастиков, Д.А. Быков, Л.Л. Досколович**
Квантовая электроника, 2014, **44**(10), 984.
DOI: 10.1070/QE2014v044n10ABEH015477.
13. **D.A. Bykov, L.L. Doskolovich, A.A. Morozov, V.V. Podlipnov, E.A. Bezus, P. Verma, V.A. Soifer**
Opt. Express, 2018, **26**(8), 10997. DOI: 10.1364/OE.26.010997.
14. **Z. Dong, J. Si, X. Yu, X. Deng**
Appl. Phys. Lett., 2018, **112**(18), 181102. DOI: 10.1063/1.5026309.
15. **L.L. Doskolovich, E.A. Bezus, D.A. Bykov, V.A. Soifer**
J. Opt., 2016, **18**(11), 115006.
DOI: 10.1088/2040-8978/18/11/115006.
16. **G. Calafiore, A. Koshelev, S. Dhuey, A. Goltsov, P. Sasorov, S. Babin, V. Yankov, S. Cabrini, C. Peroz**
Light. Sci. Appl., 2014, **3**, e203. DOI: 10.1038/lsa.2014.84.
17. **T. Mossberg**
Opt. Lett., 2001, **26**(7), 414. DOI: 10.1364/OL.26.000414.
18. **C.L. Zou, J.M. Cui, F.W. Sun, X. Xiong, X.B. Zou, Z.F. Han, G.C. Guo**
Laser Photon. Rev., 2015, **9**(1), 114. DOI: 10.1002/lpor.201400178.
19. **E.A. Bezus, D.A. Bykov, L.L. Doskolovich**
Photonics Research, 2018, **6**(11), 1084. DOI: 10.1364/PRJ.6.001084.
20. **M. Hammer, A. Hildebrandt, J. Förstner**
Opt. Lett., 2015, **40**(16), 3711. DOI: 10.1364/OL.40.003711.
21. **R.D. Kekatpure, A.C. Hryciw, E.S. Barnard, M.L. Brongersma**
Opt. Express, 2009, **17**(26), 24112. DOI: 10.1364/OE.17.024112.
22. **G. Lifante**
Integrated Photonics: Fundamentals, England, Chichester, Southern Gate, John Wiley & Sons Ltd, 2003, 184 pp.
DOI: 10.1002/0470861401.
23. **E. Silberstein, P. Lalanne, J.-P. Hugonin, Q. Cao**
J. Opt. Soc. Am. A, 2001, **18**(11), 2865.
DOI: 10.1364/JOSAA.18.002865.
24. **J.P. Hugonin, P. Lalanne**
J. Opt. Soc. Am. A, 2005, **22**(9), 1844.
DOI: 10.1364/JOSAA.22.001844.
25. **V. Karagodsky, C. Chase, C.J. Chang-Hasnain**
Opt. Lett., 2011, **36**(9), 1704. DOI: 10.1364/OE.20.010888.
26. **Д.А. Быков, Л.Л. Досколович, В.А. Соифер**
ЖЭТФ, 2012, **141**(5), 832. DOI: 10.1134/S1063776112030028.
27. **E. Popov, L. Mashev, D. Maestre**
Opt. Acta (Lond.), 1986, **33**(5), 607. DOI: 10.1086/155958.
28. **J. Hu, C.R. Menyuk**
Adv. Opt. Photonics, 2009, **1**(1), 58. DOI: 10.1364/AOP.1.000058.
29. **F. Zangeneh-Nejad, A. Khavasi**
Opt. Lett., 2017, **42**, 1954. DOI: 10.1364/OL.42.001954.

Новые перспективные сверхпроводниковые материалы для высокочувствительных детекторов видимого и ИК-диапазонов*

Н.А. Титова, А.И. Кардакова, Н.А. Товпеко, Г.Н. Гольцман

В современных практических технологиях фотоники, астрофизики, медицины и систем безопасности всегда имеется потребность в разработке новых и/или оптимизации уже существующих инструментов, например, таких как детекторы на основе сверхпроводящих материалов. Одним из способов оптимизации работы таких детекторов является выбор подходящего сверхпроводникового материала. Это связано с тем, что технические характеристики приборов определяются механизмами, которые зависят от кинетики неравновесных процессов, возникающих в материале при поглощении электромагнитного излучения.

В этой работе мы сосредоточились на исследовании релаксации неравновесных процессов в таких сверхпроводящих материалах как поликристаллические сильно легированные бором пленки алмаза, сильно неупорядоченные пленки нитрида титана (TiN) и ультратонкие аморфные пленки силицида вольфрама (WSi). Экспериментальные данные позволили нам определить температурную зависимость времени неупругой релаксации в исследуемых материалах. Данные результаты позволяют оценить применимость исследуемых материалов для оптимизации разных типов сверхпроводниковых детекторов.

Ключевые слова: сверхпроводниковые детекторы, инфракрасный диапазон, неравновесная сверхпроводимость.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-11779).

Введение

Тонкие сверхпроводниковые пленки являются ключевым элементом в разработке и оптимизации сверхпроводниковых детекторов электромагнитного излучения, обладающих высокой чувствительностью и/или быстродействием. Такие инструменты, чувствительные к видимому, инфракрасному и терагерцовому излучению, необходимы для развития передовых технологий фотоники, таких как реализация квантовых криптографических систем [1] и оптических квантовых вычислений [2], проведения астрофизических исследований, развития новых технологий в медицине и системах безопасности [3, 4].

Для решения задач квантовой фотоники в видимом и ближнем ИК-диапазонах наиболее вос-

требованной и перспективной технологией являются однофотонные детекторы на основе сверхпроводящего нанопровода (Superconducting Nanowire Single Photon Detectors – SNSPDs) [5]. Основными преимуществами таких сверхпроводниковых устройств в сравнении с другими однофотонными счетчиками (например, лавинными фотодиодами [6]) являются высокая квантовая эффективность в видимом и ближнем ИК-диапазонах, низкий уровень ложных срабатываний и быстрое время отклика [7]. Однако,



ТИТОВА
Надежда Андреевна
Московский педагогический
государственный университет



КАРДАКОВА
Анна Игоревна
Московский педагогический
государственный университет



ТОВПЕКО
Нина Александровна
Московский педагогический
государственный университет



ГОЛЬЦМАН
Григорий Наумович
профессор,
Московский педагогический
государственный университет

как показывают многочисленные исследования детекторов SNSPDs, изготовленных на основе различных сверхпроводниковых материалов [5, 7–15], перечисленные технические характеристики и контролирующие их механизмы сильно зависят от свойств сверхпроводящего материала, таких как критическая температура и плотность критического тока, а также параметров упругого и неупругого электронного транспорта. Таким образом, одним из основных способов оптимизации SNSPDs является выбор материала с подходящими электронными и сверхпроводящими свойствами.

В практических задачах, связанных с терагерцовым диапазоном, в которых не требуется высокое спектральное разрешение, используется прямое (некогерентное) детектирование. Наиболее важными характеристиками такого прибора являются эквивалентная мощность шума и быстродействие. Зачастую на практике требуется сочетание одновременно низкой эквивалентной мощности шума и высокого быстродействия. Это достижимо при криогенных температурах, где достигается наименьший шум тепловых флуктуаций, и при нанометровых размерах рабочих структур, обеспечивающих высокую чувствительность и быстродействие. В качестве примера самых перспективных технологий в данном направлении можно перечислить детекторы, работающие на эффекте кинетической индуктивности (Microwave Kinetic Inductance Detectors – MKIDs) [16], болометры, работающие на сверхпроводящем переходе (Transition Edge Sensors – TES) [17] и микроболометры на эффекте электронного разогрева (Hot Electron Bolometers – HEB) [17, 18]. Стоит отметить, что для обеспечения высокой чувствительности таких устройств требуется охлаждение до температур порядка 100 мК с помощью дорогих криогенных установок, а при выборе материала предпо-

чтение отдается в основном низкотемпературным сверхпроводникам (с критической температурой ниже 1 К). Несмотря на существенный прогресс в развитии и разработке высокочувствительных сверхпроводниковых детекторов, актуальной проблемой остается разработка устройств, позволяющих совмещать высокую чувствительность с высоким быстродействием при температурах 1.5–4.2 К. Практический интерес к этому температурному диапазону связан с существенным прогрессом в разработке и производстве дешевых и компактных охлаждающих систем замкнутого цикла, не требующих жидкого гелия для достижения температур порядка нескольких кельвинов.

При выборе подходящего материала нужно иметь в виду, что предельные значения чувствительности и быстродействия сверхпроводящих детекторов зависят от кинетики неравновесных процессов, возникающих в сверхпроводниковых материалах под действием электромагнитного излучения. Оптимальная работа таких устройств во многом определяется балансом между процессом поглощения излучения и последующими механизмами релаксации в равновесное состояние. При низких температурах главную роль в энергетической релаксации играют такие параметры, как электронная и фононная теплоемкости и теплопроводности материала, времена электрон-фононной релаксации и ухода неравновесных фононов из пленки в подложку и т. д. Процессы энергетической релаксации, связанные с электронным и фононным тепловым транспортом, зависят от температуры и определяются, главным образом, свойствами материала. В то время как процессы ухода энергии в тепловую ванну (в подложку или в металлические контакты) определяются дизайном устройства, то есть зависят от акустического согласования материалов «пленка – подложка» и размеров чувствительного элемента [19–21]. Таким образом, можно сказать, что поиск и исследование материала с определенными электронными и фононными свойствами является одним из первых шагов в разработке и оптимизации сверхпроводниковых детекторов.

В данной статье мы представляем результаты исследования неупругих процессов в сверхпроводниковых материалах, которые условно можно разделить по следующим направлениям:

1. Исследование материалов с медленной электрон-фононной релаксацией и низкой плотностью электронных состояний – легированные бором сверхпроводниковые пленки алмаза.
2. Исследование сильно неупорядоченных поликристаллических материалов – тонкие пленки нитрида титана.

3. Исследование ультратонких пленок аморфных материалов – пленки силицида вольфрама.

Сильно легированные бором пленки алмаза

Исследование монокристаллических сильно легированных бором алмазных пленок, эпитаксиально выращенных на алмазных подложках, показало, что данный материал характеризуется очень длительной энергетической релаксацией, порядка 0.7 мкс при температуре 1.7 К [22]. Другим отличительным свойством сверхпроводящего алмаза по сравнению с «традиционными» сверхпроводниками является высокое удельное сопротивление в нормальном состоянии (порядка 1.5 мОм·см), связанное с относительно низкой для металла концентрацией носителей ($n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Упомянутые свойства легированных бором пленок алмаза являются их потенциальным преимуществом по сравнению с другими материалами для разработки устройств прямого детектирования [18, 23]. Стоит отметить, что на сегодняшний день основные трудности при использовании монокристаллических пленок в подобных применениях могут быть связаны с малыми размерами и высокой стоимостью монокристаллической подложки. Возможным путем решения данной проблемы могут стать гетероэпитаксиальные поликристаллические алмазные пленки, выращенные на «не алмазных» подложках, например, на кремнии (Si) и/или диоксиде кремния (SiO₂). В рамках данной статьи представлены результаты исследования поликристаллических алмазных пленок.

Исследуемые гетероэпитаксиальные сильно легированные бором пленки алмаза были выращены методом химического осаждения из газовой

фазы [24]. Особенностью роста данного типа пленок является предварительное нанесение затравочных кристаллов алмаза диаметром 5–7 нм на «не алмазные» подложки перед их загрузкой в реактор. Подробное описание процесса роста можно найти в работе [25]. Пленки, выращенные в данном процессе, имеют кристаллическую структуру с характерным размером кристаллов ~100 нм.

На рисунке 1а представлены температурные зависимости сопротивления для пленок толщиной ~300 нм, выращенных на подложках кремния, оксидированного кремния и подложках монокристаллического алмаза. Хорошо видно, что критическая температура (T_c) сильно зависит от материала подложки, и наибольшую T_c имеет образец, выращенный на подложке оксидированного кремния. Эта тенденция сохраняется и при варьировании толщины пленки (см. вставку на рисунке 1а). В то же время на рисунке 1б видно, что удельное сопротивление поликристаллических пленок не зависит от типа подложки. При изменении толщины пленок для образцов, выращенных на кремнии и на оксиде кремния, наблюдается схожая тенденция – увеличение удельного со-

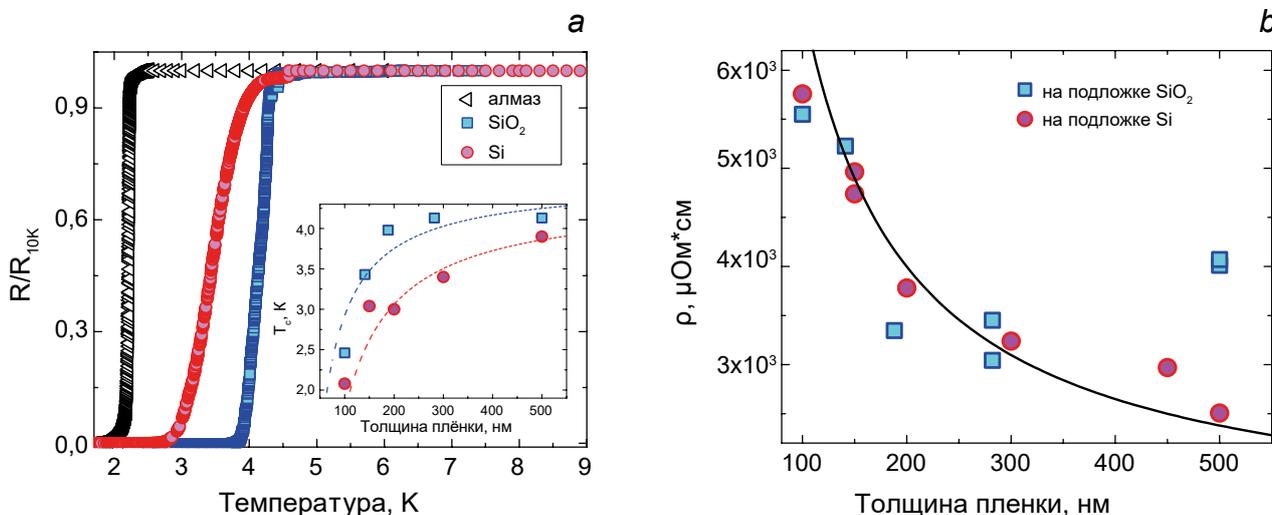


Рис. 1. а – Зависимость сопротивления от температуры для легированных бором пленок алмаза, выращенных на разных подложках. Открытыми треугольниками представлены данные для эпитаксиальных пленок, выращенных на подложках монокристаллического алмаза; квадратами представлены данные для пленок, выращенных на подложках оксидированного кремния; кругами представлены данные для пленок, выращенных на подложках кремния; на вставке показана зависимость критической температуры от толщины для пленок, выращенных на разных подложках. б – Зависимость удельного сопротивления от толщины пленки, обозначения те же, что и в (а).

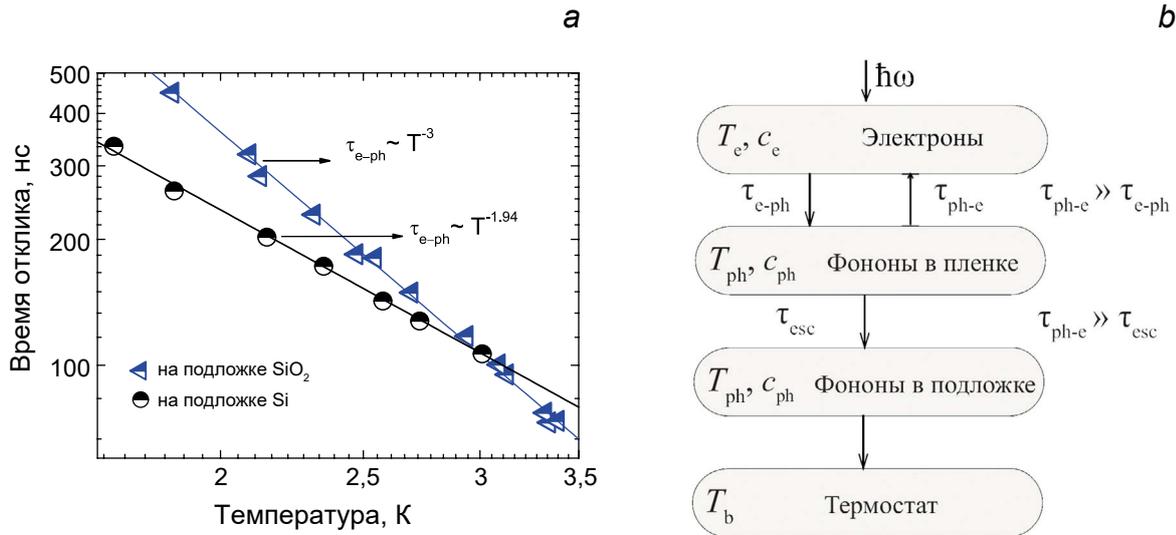


Рис. 2. а – Температурная зависимость времени релаксации для алмазных пленок толщиной 150 нм, выращенных на подложках Si и SiO₂; б – энергетическая диаграмма в соответствии с 2Т-моделью. T_e, T_{ph}, T_b – температуры электронов, фононов и термостата соответственно, τ_{e-ph} – время релаксации энергии электронов за счет электрон-фононного взаимодействия, τ_{esc} – время ухода неравновесных фононов в подложку, C_e и C_{ph} – электронная и фононная теплоемкости соответственно.

противления при уменьшении толщины. Такая зависимость удельного сопротивления от толщины может быть обусловлена в основном рассеянием на границах зерен, а не рассеянием на примесях. Данное предположение подтверждается оценками модели, предложенной в работе [26] и позволяющей определить вклад разных видов рассеяния электронов в величину удельного сопротивления.

Результаты исследования времени энергетической релаксации, полученные методом, основанным на поглощении амплитудно-модулированного суб-ТГц-излучения (Amplitude-Modulated Absorption of Radiation – AMAR, описание метода вынесено в приложение) [27], показывают, что релаксационные времена находятся в одном диапазоне значений для всех исследуемых пленок (рис. 2а). Однако температурная зависимость для времени энергетической релаксации τ(T) систематически отличается для пленок, выращенных на разных подложках: для пленки, выращенной на подложке Si, наблюдается τ(T)~T² [28], а для пленки, выращенной на подложке SiO₂, τ(T)~T³. Стоит также отметить, что температурная зависимость времени релаксации τ(T), наблюдаемая

для поликристаллических образцов на кремниевой подложке, качественно похожа на экспериментальную зависимость τ(T) для монокристаллических алмазных пленок [22]. Однако в поликристаллической пленке экспериментальные значения времен энергетической релаксации в ~1.5 раза меньше по сравнению с монокристаллической пленкой. Данный экспериментальный факт может быть связан с более высоким значением электронной плотности состояний на уровне Ферми в поликристаллическом материале.

Поскольку во всех исследуемых пленках времена релаксации зависят от температуры, то можно предполагать, что релаксация энергии в таком материале может быть описана с помощью двухтемпературной модели (2Т-модель, рис. 2б), а исследуемое время релаксации интерпретировано как время электрон-фононного рассеяния. Стоит подчеркнуть, что характерные значения времени электрон-фононной релаксации τ_{e-ph} в легированных бором пленках алмаза по порядку величины больше времен τ_{e-ph} в таких сверхпроводящих пленках, как пленки ниобия Nb, нитрида ниобия NbN, нитрида титана TiN, где наблюдаются значения τ_{e-ph}: ~1 нс при T_c = 8.5 К [27], ~12 пс при T_c = 11 К [30], ~4.5 нс при T_c = 4.5 К [29] соответственно. Приведенные для сравнения значения τ_{e-ph} в пленках Nb, NbN, TiN также были получены методом AMAR.

Полученные экспериментальные результаты (значения τ_{e-ph}) позволяют оценить эквивалентную мощность шума, постоянную времени прямого детектора на эффекте электронного разогрева, а также его энергетическое разрешение (минимальное значение энергии излучения в импульсе, которое спосо-

бен зарегистрировать детектор): $\delta E = NEP \cdot (\tau_{eph})^{0.5}$. Мы предполагаем, что предельная чувствительность, выраженная в терминах эквивалентной мощности шума (NEP), ограничена термодинамическими флуктуациями температуры, $NEP = (4 \cdot k_B \cdot T^2 \cdot c_e / \tau_{eph})^{0.5}$, где c_e – удельная электронная теплоемкость образцов, k_B – постоянная Больцмана. Исходя из этого предположения, мы получили оценку для NEP порядка 10^{-17} Вт/Гц^{0.5} при температуре 2 К, а энергетическое разрешение $\delta E = 0.1$ эВ. Можно сказать, что данные предельные оценки показывают возможность регистрации излучения с однофотонным разрешением для длин волн до 15 мкм при температуре порядка 2 К.

Поликристаллические пленки TiN

Тонкие сверхпроводящие пленки нитрида титана TiN интересны для создания многоэлементных матриц ТГц-излучения на основе детекторов на кинетической индуктивности [16]. Детектирование в таких устройствах основано на изменении кинетической индуктивности сверхпроводниковой пленки за счет неравновесных квазичастиц, созданных электромагнитным излучением, а основным источником шума является генерационно-рекомбинационный шум, который уменьшается с понижением температуры. Уменьшение генерационно-рекомбинационного шума с температурой связано с уменьшением концентрации квазичастиц и замедлением процесса рекомбинации их в куперовские пары. Последний аспект непосредственно связан со свойствами электрон-фононного взаимодействия, которые определяют и критическую температуру сверхпроводника, и скорости неупругих процессов в нормальном состоянии. Поскольку для тонких и сильно разупорядоченных пленок TiN характерны относительно низкие критические температуры (<1 К) и медленные процессы электрон-фононного взаимодействия, то пленки TiN рассматриваются как идеальный материал для дальнейшей оптимизации детекторов на кинетической индуктивности.

Однако в ходе систематического исследования таких разупорядоченных пленок нитрида титана TiN было выявлено, что постепенное увеличение беспорядка приводит к росту пространственного неоднородного сверхпроводящего состояния [31] и аномальному отклику на поглощение электромагнитного излучения [32]. При такой сильной зависимости электронных и сверхпроводящих свойств пленок от беспорядка, сложно предсказать скорости неупругих процессов исходя только из теоретических соображений. Таким образом, в данной части работы мы также сосредоточились на изло-

жении экспериментальных результатов исследования $\tau_{e-ph}(T)$, знание которых необходимо для практических разработок.

Исследование процессов энергетической релаксации осуществлялось в сверхпроводниковых пленках TiN, полученных двумя методами: методом магнетронного распыления [29] и методом атомно-слоевого осаждения [33]. Для исследования было взято два набора пленок. Первый набор образцов состоял из пленок с толщинами 80, 22 и 15 нм и критическими температурами 4.6, 3.6 и 2.6 К соответственно, которые были осаждены на подложки сапфира методом магнетронного распыления. Второй набор состоял из пленок с толщинами 89, 45, и 22 нм и критическими температурами 3.35, 2.8 и 2.45 К соответственно, которые были выращены на подложках оксидированного кремния методом атомно-слоевого осаждения.

На рисунке 3 представлена типичная частотная зависимость отклика образца на амплитудно-модулированное излучение при разных температурах. На рисунках 4а и 4б представлены температурные зависимости для времен энергетической релаксации, полученные для обоих наборов образцов. Как видно из рисунка, экспериментальные значения времен не зависят от метода получения пленок, типа подложки и толщины пленки. Это в свою очередь подтверждает, что процесс энергетической релаксации в пленках TiN не зависит от акустического согласования пленки и подложки, и определяется, главным образом, внутренним свойством материала – электрон-фононным взаимодействием. В дополнение стоит отметить, что для всех пленок экспериментальные значения электрон-фононного взаимодействия зависят от температуры в соответствии с $\tau \sim T^{-3}$.

Полученные экспериментальные результаты (значения τ_{e-ph}) также могут быть использованы для оценки энергетического разрешения пря-

мых детекторов δE – болометров на эффекте электронного разогрева (НЕВ) и детекторов на кинетической индуктивности (МКИД). Для НЕВ-устройств ожидается, что для образца объемом 0.01 мкм^3 можно достичь $\delta E = (k_B \cdot T^2 \cdot c_e)^{1/2} \sim 6 \text{ мэВ}$ при температуре 0.3 К . Для МКИД-детектора ожидается, что для образца объемом 70 мкм^3 с параметром индуктивности $\alpha_{sc} \sim 1$ и добротностью $Q \sim 10^5$ можно достичь энергетического разрешения $\delta E = (k_B \cdot \Delta^2 \cdot N_0 \cdot V / (\alpha_{sc} \cdot Q))^{1/2} \sim 5 \text{ мэВ}$ при 100 мК . Согласно этим предельным оценкам, детектирование одиночных фотонов в дальнем ИК- и ТГц-диапазонах возможно для обоих типов прямых детекторов на основе пленок нитрида титана при низких температурах.

Аморфные сверхпроводящие пленки WSi

Одним из материалов, который привлекает особое внимание исследователей, занимающихся оптимизацией SNSPDs, являются аморфные пленки силицида вольфрама WSi [34]. На сегодняшний день известно, что эффект «узкого горла» фононов, возникающий между металлической пленкой и подложкой, может оказывать сильное влияние на процессы энергетической релаксации в материале. При описа-

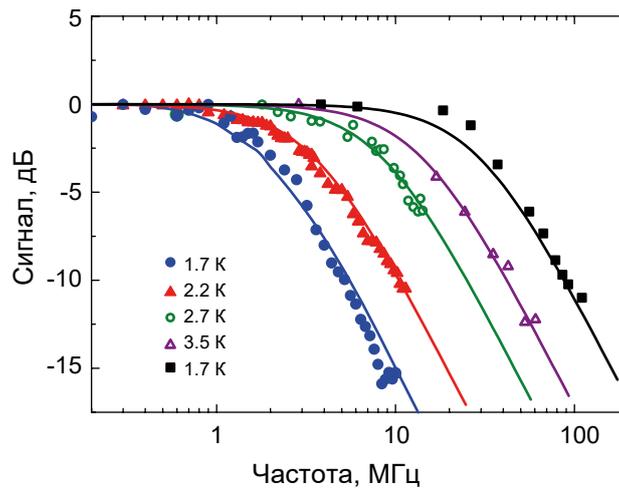


Рис. 3. Частотные зависимости отклика AMAR для образца TiN с толщиной пленки 80 нм при разных температурах.

нии этого эффекта предполагается, что падающие на границу раздела «пленка – подложка» фононы изотропно распределены в пространстве и во времени. Однако в случае ультратонких пленок, которые относятся к группе акустически «мягких» материалов и которые при этом нанесены на акустически «твердые» подложки, это предположение может быть ошибочным. В работе [21] этот вопрос активно обсуждается и показывается, что существуют две фононные подсистемы, с которыми обменивается энергией электронная система (рис. 5а). Данные группы фононов можно условно рассматривать как фононы, покидающие пленку (1-я группа), и фононы, не выходящие из пленки (2-я группа). Охлаждение целой системы после поглощения излучения происходит либо за счет непосредственного взаимодействия электронов с 1-й группой фононов,

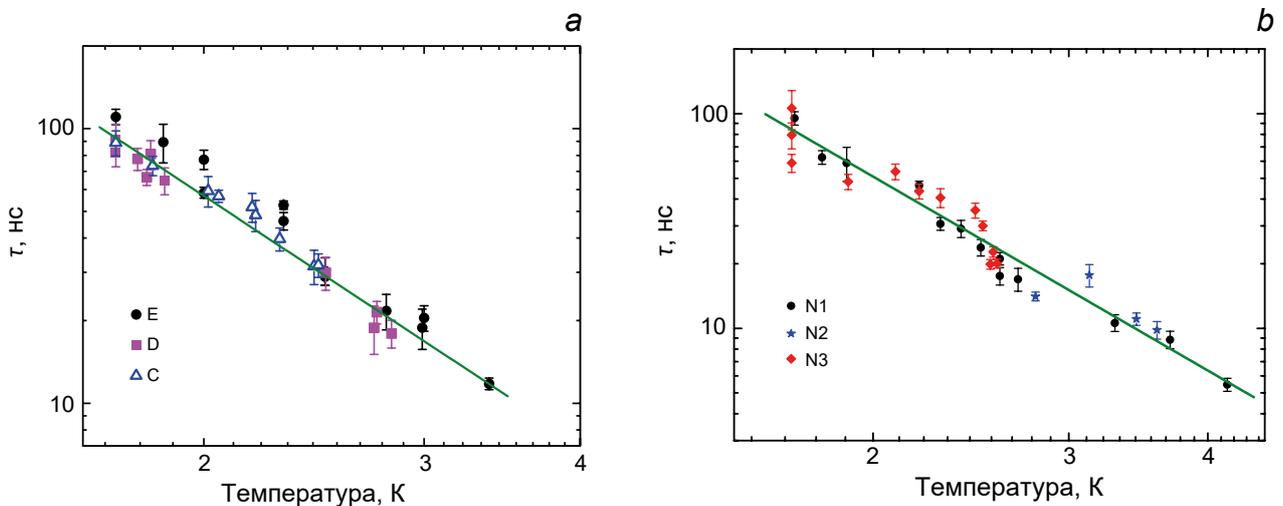


Рис. 4. а – Температурная зависимость времени релаксации для пленок, выращенных на подложках оксидированного кремния методом атомно-слоевого осаждения. Для образца E толщина пленки 89 нм, для D – 45 нм, и для C – 22 нм. б – Температурная зависимость времени релаксации для пленок TiN, осажденных на подложки сапфира методом магнетронного распыления. Для образца N1 толщина пленки 80 нм, для N2 – 22 нм и для N3 – 15 нм.

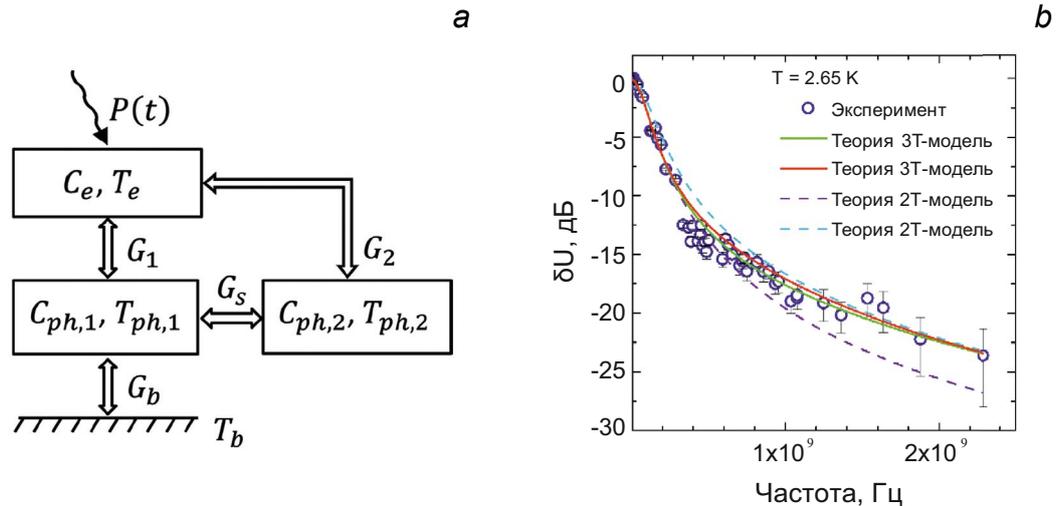


Рис. 5. а – Диаграмма энергетического баланса в соответствии с 3Т-моделью. $T_e, T_{ph,1}, T_b$ – температуры электронов, фононов и термостата соответственно. $C_e, C_{ph,1}, C_{ph,2}$ – теплоемкости электронов и фононов групп 1 и 2 соответственно, G_1 и G_2 – теплопроводности, описывающие e-ph взаимодействия, связывающие электроны и фононы соответствующей группы, G_s – проводимость преобразования, описывающая обмен энергией между двумя группами фононов, G_b – теплопроводность, описывающая обмен энергией между экранирующими (группа 1) фононами и термостатом. б – Частотные зависимости AMAR отклика образца [21].

либо за счет последовательной конвертации энергии между фоновыми подсистемами. Каждая из систем находится в квазиравновесном состоянии и характеризуется соответствующей температурой. Данная модель получила название трехтемпературной (3Т) модели. Для уточнения также отметим, что в классической двухтемпературной (2Т) модели обычно рассматривается только одна фоновая система, обменивающаяся энергией с электронной системой. Опираясь на обе модели, можно смоделировать такие параметры материала, как время выхода фононов в подложку и время электрон-фононного взаимодействия. Как показано в работе [21], данные 3Т- и 2Т-модели предсказывают качественно разные результаты для времени электрон-фононного взаимодействия.

На рисунке 5б представлены частотные зависимости отклика на излучение (методом AMAR) ультратонкой (толщиной 3.4 нм) пленки WSi. Анализ данных кривых позволяет извлечь сведения о временах энергетической релаксации.

Представленные на рисунке 5б сведения были проанализированы с помощью 3Т- и 2Т-моделей. Зеленая сплошная линия описывает параметры системы с помощью 3Т-модели следующим образом: время электрон-фононного взаимодействия $\tau_{e-ph} = 290$ пс, время фонов-фононного рассеяния $\tau_s = 1.3$ нс, время ухода фононов первой группы в подложку $\tau_{esc} = 2$ пс, отношение электронной теплоемкости к полной фоновой теплоемкости $C_e/C_{ph} = 1.1$, отношение теплоемкости покидающих пленку фононов к полной фоновой теплоемкости $C_{ph,1}/C_{ph} = 0.165$. Красная сплошная линия также соответствует 3Т-мо-

дели со следующими параметрами: $\tau_{e-ph} = 400$ пс, $\tau_s = 1.1$ нс, $\tau_{esc} = 2$ пс, $C_e/C_{ph} = 0.86$, $C_{ph,1}/C_{ph} = 0.15$. Синяя и фиолетовая пунктирные кривые соответствуют 2Т-модели с подгонными параметрами: $\tau_{e-ph} = 500$ пс ($\tau_{e-ph} = 1500$ пс), $\tau_s \rightarrow 0$ ($C_{ph,1}/C_{ph} = 1$), среднее время ухода для всех фононов $\tau_{esc} = 400$ пс ($\tau_{esc} = 2$ пс), $C_e/C_{ph} = 1.2$ ($C_e/C_{ph} = 1$). В данном анализе для времен электрон-фононного взаимодействия и фононного рассеяния предполагались следующие температурные зависимости: для $\tau_{e-ph} \sim T^{-3}$ и $\tau_s \sim T^{-4}$ (закон Рэлея). Также были проведены оценки электронной теплоемкости C_e в рамках модели свободных электронов, $C_e = (\pi^2/3) \cdot k_B^2 \cdot \nu(0) \cdot T$, и фоновой теплоемкости C_{ph} в рамках дебаевской модели, $C_{ph} = 12/5 \cdot \pi^4 \cdot N_0 \cdot k_B^3 \cdot (T/T_D)^3$, где $\nu(0)$ – плотность состояний на уровне Ферми, N_0 – количество ионов в единице объема. Было получено, что при $T = T_C$ отношение C_e/C_{ph} равно 5.65, что существенно больше оптимального значения $C_e/C_{ph} = 0.86-1.1$, извлеченного из анализа экспериментально полученных спектральных зависимостей отклика на излучение. Такое расхождение, возможно, указывает на существенное отклонение тепло-

емкости решетки от дебаевской модели в аморфных пленках WSi при низкой температуре. Стоит также отметить, что отношение C_e/C_{ph} является одним из основных параметров, описывающих обмен энергией между взаимодействующими электронами и фононами. Оценка этого отношения экспериментально важна для независимой оценки разделения энергии между электронным и фононным распределениями после поглощения фотонов в SNSPDs [35].

Подводя итог, можно сказать, что с помощью предложенной 3Т-модели удалось описать экспериментальные зависимости отклика от частоты поглощенного излучения и определить следующие параметры системы в пленках WSi: время электрон-фононной релаксации $\sim 140\text{--}190$ пс при $T_c = 3.4$ К и коэффициент конверсии поглощенной энергии в электронную систему $C_e/C_{ph} \sim 1$, а также было экспериментально подтверждено существование внутреннего «фононного горла».

Заключение

В статье представлены результаты исследования неравновесных процессов, возникающих в сверхпроводниковых материалах под действием электромагнитного излучения. Используя метод амплитудно-модулированного поглощения суб-ТГц-излучения AMAR, мы исследовали времена энергетической релаксации в таких материалах как сверхпроводящие сильно легированные бором пленки алмаза, сильно разупорядоченные пленки нитрида титана TiN и ультратонкие аморфные пленки силицида вольфрама WSi.

Исследуя температурную зависимость времени энергетической релаксации для алмазных пленок, мы обнаружили, что она систематически отличается для пленок, выращенных на разных подложках: для пленок, выращенных на кремнии Si, наблюдается зависимость $\tau \sim T^{-2}$, для пленок, выращенных на диоксиде кремния SiO₂, $\tau \sim T^{-3}$. При этом зна-

чения времени релаксации лежат в одном диапазоне значений для всех исследуемых пленок.

Результаты измерений температурной зависимости $\tau(T)$, полученные для пленок TiN, показывают, что значения времени энергетической релаксации не зависят от метода получения пленок, типа подложек и толщины осаждаемой пленки. Все экспериментальные значения времени релаксации зависят от температуры как T^{-3} .

Анализ экспериментальных данных для WSi позволил также определить время электрон-фононной релаксации в этом материале, и экспериментально подтвердить существование внутреннего «фононного горла» [21].

Полученные экспериментальные данные позволяют дополнить информацию о неупругих процессах в различных сверхпроводниковых материалах, а также позволяют оценить эквивалентную мощность шума и постоянную времени для разных типов прямых детекторов.

Приложение: Метод AMAR

Под воздействием излучения в сверхпроводнике возникает неравновесное состояние, проявляющееся в увеличении электронной температуры по сравнению с температурой фононов. Изменение электронной температуры в сверхпроводниковых пленках может быть зафиксировано за счет изменения сопротивления с температурой в резистивном состоянии сверхпроводника. Резистивное состояние в данном случае представляет собой состояние, в котором проводимость сверхпроводника повышается по сравнению с его проводимостью в нормальном состоянии. Для определения времени релаксации резистивного состояния можно использовать метод амплитудно-модулированного излучения

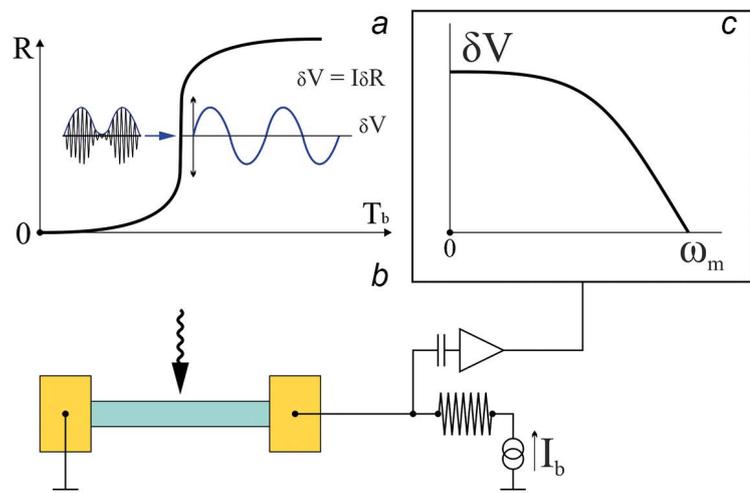


Рис. 6. Схема экспериментальной установки AMAR. На схеме обозначены ключевые элементы метода: а – источник амплитудно-модулированного суб-ТГц-излучения; б – исследуемый образец; с – спектральная зависимость отклика напряжения на поглощение амплитудно-модулированного излучения.

(Amplitude-Modulated Absorption of Radiation – AMAR) [27], в котором возникает эффект модулированного изменения электронной температуры T_e образца, который, в свою очередь, приводит к частотной зависимости сопротивления образца.

В данном эксперименте образец находится при температуре, соответствующей максимуму производной dR/dT . Через образец пропускается некоторый постоянный ток I_b . В результате изменения сопротивления образца появляется сигнал напряжения, пропорциональный току смещения $\delta V = I_b \cdot \delta R$. Изменяя частоту модуляции излучения, можно исследовать частотную зависимость отклика образца $\delta V(\omega_m)$. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 6.

Время релаксации определяется по уменьшению амплитуды сигнала при увеличении частоты модуляции. Для измерения амплитудно-частотной характеристики при температу-

рах ниже T_e , резистивное состояние создается приложением внешнего перпендикулярного магнитного поля, которое приводит к сдвигу резистивного перехода. Экспериментальные зависимости сигнала от частоты $V(\omega_m)$ в области низких температур представлены на рисунке 3. Данные зависимости описываются экспериментальным выражением:

$$\delta V(\omega_m) = \delta V(0) / \sqrt{1 + \omega_m^2 / \omega_{3dB}^2},$$

где $\omega_{3dB} = 1/\tau$ – частота, соответствующая уменьшению сигнала в два раза, и τ – время энергетической релаксации электронов.

Литература

1. V. Scarani, H. Bechmann-Pasquonucci, N.J. Cerf, M. Dušek, N. Lütkenhaus, M. Peev
Rev. Mod. Phys., 2009, **81**, 1301. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.1301.
2. J.L. O'Brien
Science, 2007, **318**(5856), 1567. DOI: 10.1126/science.1142892.
3. M. Tonouchi
Nat. Photonics, 2007, **1**, 97. DOI: 10.1038/nphoton.2007.3.
4. P.H. Siegel
IEEE T. Microw. Theory, 2004, **52**(10), 2438. DOI: 10.1109/TMTT.2004.835916.
5. G.N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov
Appl. Phys. Lett., 2001, **79**, 705. DOI: 10.1063/1.1388868.
6. M.D. Eisaman, J. Fan, A. Migdall, S.V. Polyakov
Rev. Sci. Instr., 2011, **82**, 071101. DOI: 10.1063/1.3610677.
7. I. Holzman, Y. Ivry
Adv. Quantum Technol, 2019, **2**(3-4), 1800058. DOI: 10.1002/qute.201800058.
8. A.D. Semenov, A. Engel, H.-W. Hübers, K. Il'in, M. Siegel
Eur. Phys. J. B, 2005, **47**, 495. DOI: 10.1140/epjb/e2005-00351-8.
9. S.N. Dorenbos, E.M. Reiger, U. Perinetti, V. Zwiller, T. Zijlstra, T.M. Klapwijk
Appl. Phys. Lett., 2008, **93**, 131101. DOI: 10.1063/1.2990646.
10. Yu.P. Korneeva, I. Florya, S. Vdovichev, M. Moshkova, N. Simonov, N. Kaurava, A. Korneev, G. Goltsman
IEEE T. Appl. Supercond., 2017, **27**, 2201504. DOI: 10.1109/TASC.2017.2659661.
11. A. Engel, A. Aeschbacher, K. Inderbitzin, A. Schilling, K. Il'in, M. Hofherr, M. Siegel, A. Semenov, H.-W. Hübers
Appl. Phys. Lett., 2012, **100**, 062601. DOI: 10.1063/1.3684243.
12. H. Shibata, H. Takesue, T. Honjo, T. Akazaki, Y. Tokura
Appl. Phys. Lett., 2010, **97**, 212504. DOI: 10.1063/1.3518723.
13. S.N. Dorenbos, P. Forn-Diaz, T. Fuse, A.H. Verbruggen, T. Zijlstra, T.M. Klapwijk, V. Zwiller
Appl. Phys. Lett., 2011, **98**, 251102. DOI: 10.1063/1.3599712.
14. V. Verma, A.E. Lita, M.R. Vissers, F. Marsili, D.P. Pappas, R.P. Mirin, S.W. Nam
Appl. Phys. Lett., 2014, **105**, 022602. DOI: 10.1063/1.4890277.
15. Yu.P. Korneeva, M.Yu. Mikhailov, Yu.P. Pershin, N.N. Manova, A.V. Divochiy, Yu.B. Vakhtomin, A.A. Korneev, K.V. Smirnov, A.G. Sivakov, A.Yu. Devizenko
Supercond. Sci. Technol., 2014, **27**, 095012. DOI: 10.1088/0953-2048/27/9/095012.
16. P. Day, H. Leduc, B. Mazin, A. Vayonakis, J. Zmuidzinas
Nature, 2003, **425**, 817. DOI: 10.1038/nature02037.
17. J.A. Chervenak, K.D. Irwin, E.N. Grossman, J.M. Martinis, C.D. Reintsema, M.E. Huber
Appl. Phys. Lett., 1999, **74**, 4043. DOI: 10.1063/1.123255.
18. J. Wei, D. Olaya, B. Karasik, S. Pereverzev, A. Sergeev, M. Gershenson
Nat. Nanotechnol., 2008, **3**, 496. DOI: 10.1038/nnano.2008.173.
19. D. Yu. Vodolazov
Phys. Rev. Applied, 2017, **7**, 034014. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.7.034014.
20. F. Marsili, M. Stevens, A. Kozorezov, V. Verma, C. Lambert, J. Stern, R. Horansky, S. Dyer, S. Duff, D. Pappas, A. Lita, M. Shaw, R. Mirin, S. Nam
Phys. Rev B, 2016, **93**, 094518. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.094518.
21. M. Sidorova, A. Kozorezov, A. Semenov, A. Korneev, G. Chulkova, Yu. Korneeva, M. Mikhailov, A. Devizenko, G. Goltsman
Phys. Rev. B, 2018, **97**, 184512. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.184512.
22. A. Kardakova, A. Shishkin, A. Semenov, G.N. Goltsman, S. Ryabchun, T.M. Klapwijk, J. Bousquet, D. Eon, B. Sacépé, Th. Klein, E. Bustarret
Phys. Rev. B, 2016, **93**, 064506. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.064506.
23. H.G. Leduc, B. Bumble, P. Day, B. Ho Eom, J. Gao, S. Golwala, B. Mazin, S. McHugh, A. Merrill, D. Moore, O. Noroozian, A. Turner, J. Zmuidzinas
Appl. Phys. Lett., 2010, **97**, 102509. DOI: 10.1063/1.3480420.
24. O.A. Williams, M. Nešladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffman, E. Osawa, K. Haenen, R.B. Jackman
Diam. Relat. Mater., 2008, **17**, 1080. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.01.103.
25. G.M. Klemencic, J.M. Fellows, J.M. Werrell, S. Mandal, S.R. Giblin, R.A. Smith, O.A. Williams
Phys. Rev. Materials, 2017, **1**, 044801. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.044801.
26. A.F. Mayadas, M. Shatzkes, J.F. Janak
Appl. Phys. Lett., 1969, **14**, 345. DOI: 10.1063/1.1652680.
27. E.M. Гершензон, М.Е. Гершензон, Г.Н. Гольцман, А.М. Люлькин, А.Д. Семёнов, А.В. Сергеев
ЖЭТФ, 1990, **97**(3), 901.
28. N. Titova, A.I. Kardakova, N. Tovpeko, S. Ryabchun, S. Mandal, D. Morozov, G.M. Klemencic, S.R. Giblin, O.A. Williams, G.N. Goltsman, T.M. Klapwijk
IEEE T. Appl. Supercond., 2017, **27**, 1. DOI: 10.1109/TASC.2016.2638199.
29. A. Kardakova, M. Finkel, D. Morozov, V. Kovalyuk, P. An, C. Dunscombe, M. Tarkhov, P. Mauskopf, T.M. Klapwijk, G. Goltsman
Appl. Phys. Lett., 2013, **103**, 252602. DOI: 10.1063/1.4851235.
30. Yu. Gousev, G.N. Gol'tsman, A.D. Semenov, E.M. Gershenson, R.S. Nebosis, M.A. Heusinger, K.F. Renk
J. Appl. Phys., 1994, **75**, 3695. DOI: 10.1063/1.356060.
31. B. Sacépé, C. Chapelier, T.I. Baturina, V.M. Vinokur, M.R. Baklanov, M. Sanquer
Phys. Rev. Lett., 2008, **101**, 157006. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.157006.

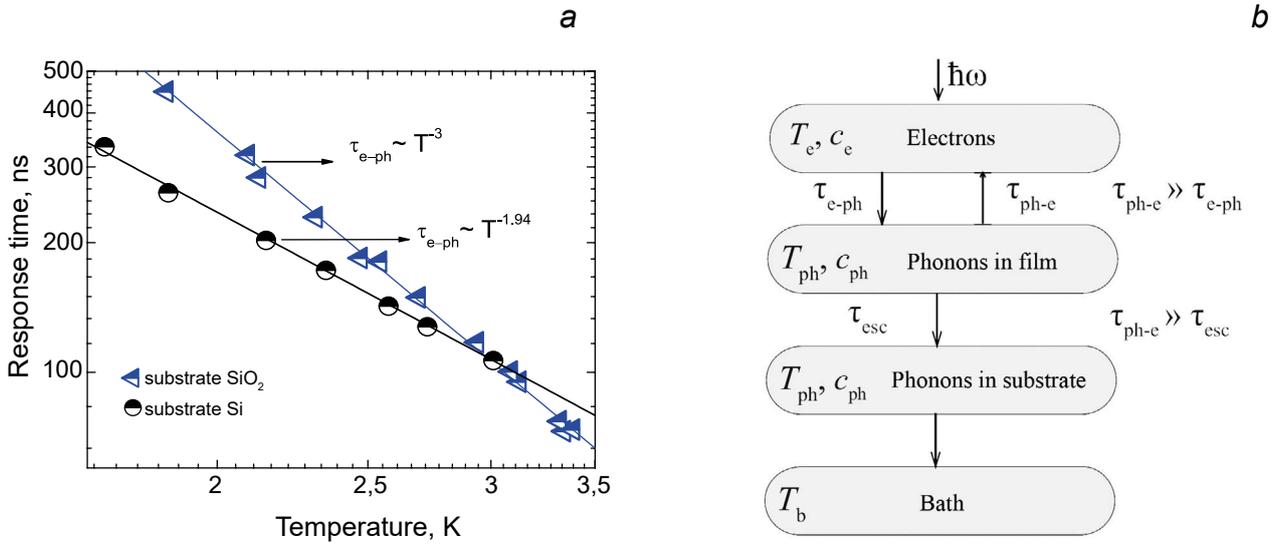


Fig. 2. a – Temperature dependence of relaxation time for diamond films with a thickness of 150 nm grown on Si and SiO₂ substrates; b – energy diagram for two temperature (2T) model. T_e , T_{ph} , T_b are the electron temperature, the phonon temperature, and the bath temperature, respectively. τ_{e-ph} is the relaxation time of the electron energy due to the electron-phonon interaction, τ_{esc} is the time of escape of non-equilibrium phonons into the substrate, C_e and C_{ph} are the electron and phonon heat capacities, respectively.

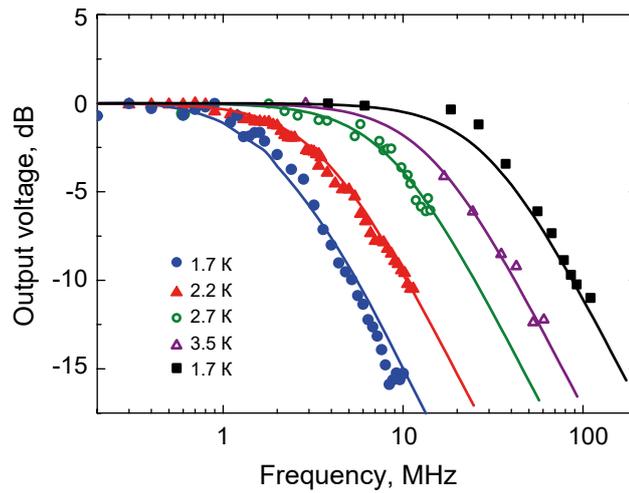


Fig. 3. Frequency dependence of the AMAR response of the TiN sample with a film thickness of 80 nm at different temperatures.

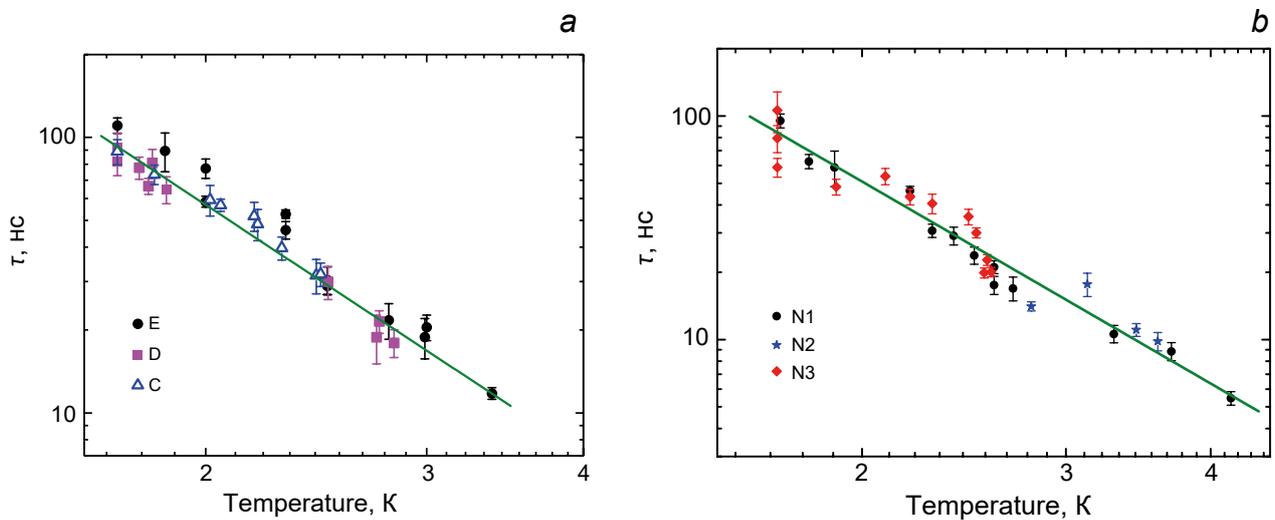


Fig. 4. a – Temperature dependence of relaxation time for TiN films grown on oxidized silicon substrates by atomic layer deposition. For sample E the film thickness is 89 nm, for D – 45 nm, and for C – 22 nm. b – Temperature dependence of the relaxation time for TiN films deposited on sapphire substrates by magnetron sputtering. For sample N1 the film thickness is 80 nm, for N2 is 22 nm and for N3 is 15 nm.

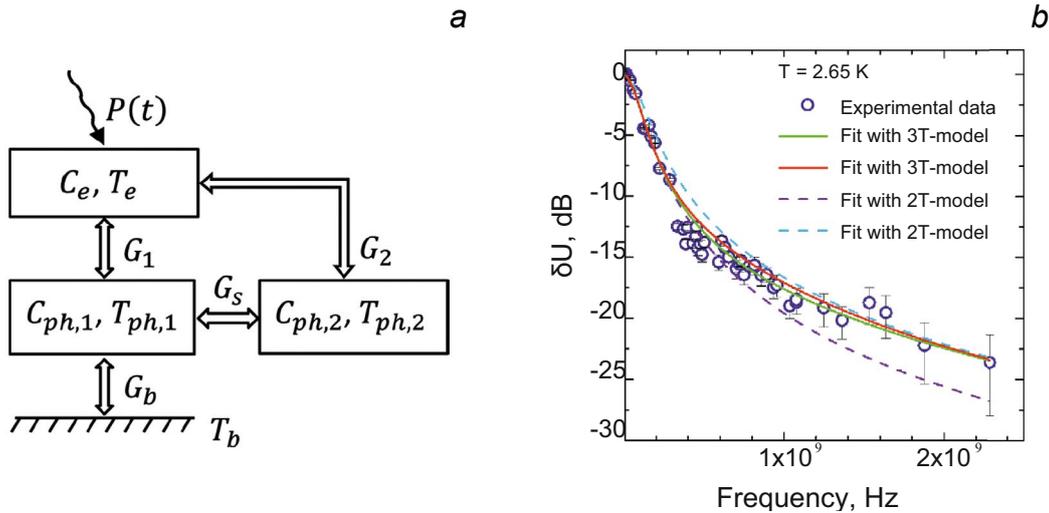


Fig. 5. a – Energy diagram for three temperature (3T) model. T_e , $T_{ph,1}$, T_b are the electron temperature, phonon temperature, and thermostat temperature, respectively. C_e , $C_{ph,1}$, $C_{ph,2}$ are heat capacitances of electrons and phonons of groups 1 and 2, respectively, G_1 and G_2 are thermal conductances describing e-ph interactions connecting electrons and phonons of the corresponding groups, G_3 is the conversion conductance describing the energy exchange between two groups of phonons, G_b is the thermal conductance describing the energy exchange between escaping (group 1) phonons and the thermal bath. b – Frequency dependence of the sample AMAR response [21].

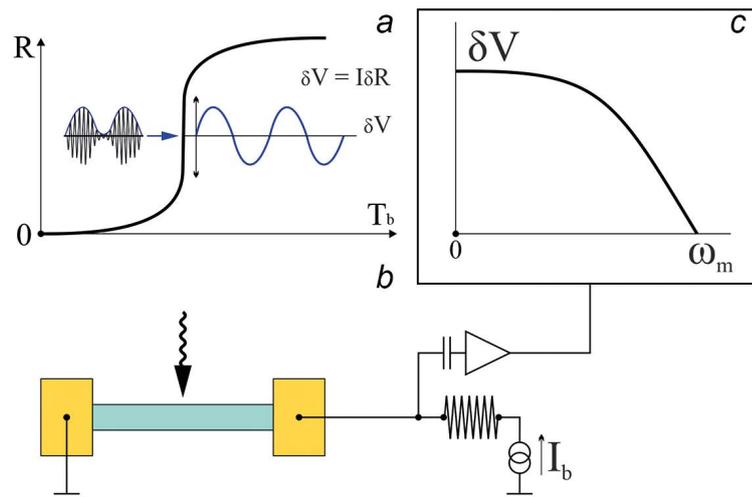


Fig. 6. The AMAR experimental setup diagram. On the diagram the key elements of the method are indicated: a – a source of amplitude-modulated sub-THz radiation; b – an experimental sample; c – a spectrum of the voltage response to an absorption of amplitude-modulated radiation.

References

1. V. Scarani, H. Bechmann-Pasquinucci, N.J. Cerf, M. Dušek, N. Lütkenhaus, M. Peev *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 1301. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.1301.
2. J.L. O'Brien *Science*, 2007, **318**(5856), 1567. DOI: 10.1126/science.1142892.
3. M. Tonouchi *Nat. Photonics*, 2007, **1**, 97. DOI: 10.1038/nphoton.2007.3.
4. P.H. Siegel *IEEE T. Microw. Theory*, 2004, **52**(10), 2438. DOI: 10.1109/TMTT.2004.835916.
5. G.N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 705. DOI: 10.1063/1.1388868.
6. M.D. Eisaman, J. Fan, A. Migdall, S.V. Polyakov *Rev. Sci. Instr.*, 2011, **82**, 071101. DOI: 10.1063/1.3610677.
7. I. Holzman, Y. Ivry *Adv. Quantum Technol.*, 2019, **2**(3-4), 1800058. DOI: 10.1002/qute.201800058.
8. A.D. Semenov, A. Engel, H.-W. Hübers, K. Il'in, M. Siegel *Eur. Phys. J. B*, 2005, **47**, 495. DOI: 10.1140/epjb/e2005-00351-8.
9. S.N. Dorenbos, E.M. Reiger, U. Perinetti, V. Zwiller, T. Zijlstra, T.M. Klapwijk *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 131101. DOI: 10.1063/1.2990646.
10. Yu.P. Korneeva, I. Florya, S. Vdovichev, M. Moshkova, N. Simonov, N. Kaurova, A. Korneev, G. Goltsman *IEEE T. Appl. Supercond.*, 2017, **27**, 2201504. DOI: 10.1109/TASC.2017.2659661.
11. A. Engel, A. Aeschbacher, K. Inderbitzin, A. Schilling, K. Il'in, M. Hofherr, M. Siegel, A. Semenov, H.-W. Hübers *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 062601. DOI: 10.1063/1.3684243.
12. H. Shibata, H. Takesue, T. Honjo, T. Akazaki, Y. Tokura *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 212504. DOI: 10.1063/1.3518723.
13. S.N. Dorenbos, P. Forn-Díaz, T. Fuse, A.H. Verbruggen, T. Zijlstra, T.M. Klapwijk, V. Zwiller *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 251102. DOI: 10.1063/1.3599712.
14. V. Verma, A.E. Lita, M.R. Vissers, F. Marsili, D.P. Pappas, R.P. Mirin, S.W. Nam *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**, 022602. DOI: 10.1063/1.4890277.
15. Yu.P. Korneeva, M.Yu. Mikhailov, Yu.P. Pershin, N.N. Manova, A.V. Divochiy, Yu.B. Vakhomin, A.A. Korneev, K.V. Smirnov,

- A.G. Sivakov, A.Yu. Devizenko
Supercond. Sci. Technol., 2014, 27, 095012.
DOI: 10.1088/0953-2048/27/9/095012.
16. P. Day, H. Leduc, B. Mazin, A. Vayonakis, J. Zmuidzinas
Nature, 2003, 425, 817. DOI: 10.1038/nature02037.
17. J.A. Chervenak, K.D. Irwin, E.N. Grossman, J.M. Martinis, C.D. Reintsema, M.E. Huber
Appl. Phys. Lett., 1999, 74, 4043. DOI: 10.1063/1.123255.
18. J. Wei, D. Olaya, B. Karasik, S. Pereverzev, A. Sergeev, M. Gershenson
Nat. Nanotechnol., 2008, 3, 496. DOI: 10.1038/nnano.2008.173.
19. D. Yu. Vodolazov
Phys. Rev. Applied, 2017, 7, 034014.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.7.034014.
20. F. Marsili, M. Stevens, A. Kozorezov, V. Verma, C. Lambert, J. Stern, R. Horansky, S. Dyer, S. Duff, D. Pappas, A. Lita, M. Shaw, R. Mirin, S. Nam
Phys. Rev. B, 2016, 93, 094518.
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.094518.
21. M. Sidorova, A. Kozorezov, A. Semenov, A. Korneev, G. Chulkova, Yu. Korneeva, M. Mikhailov, A. Devizenko, G. Goltsman
Phys. Rev. B, 2018, 97, 184512. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.184512.
22. A. Kardakova, A. Shishkin, A. Semenov, G.N. Goltsman, S. Ryabchun, T.M. Klapwijk, J. Bousquet, D. Eon, B. Sacépé, Th. Klein, E. Bustarret
Phys. Rev. B, 2016, 93, 064506. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.064506.
23. H.G. Leduc, B. Bumble, P. Day, B. Ho Eom, J. Gao, S. Golwala, B. Mazin, S. McHugh, A. Merrill, D. Moore, O. Noroozian, A. Turner, J. Zmuidzinas
Appl. Phys. Lett., 2010, 97, 102509. DOI: 10.1063/1.3480420.
24. O.A. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffman, E. Osawa, K. Haenen, R.B. Jackman
Diam. Relat. Mater., 2008, 17, 1080.
DOI: 10.1016/j.diamond.2008.01.103.
25. G.M. Klemencic, J.M. Fellows, J.M. Werrell, S. Mandal, S.R. Giblin, R.A. Smith, O.A. Williams
Phys. Rev. Materials, 2017, 1, 044801.
DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.044801.
26. A.F. Mayadas, M. Shatzkes, J.F. Janak
Appl. Phys. Lett., 1969, 14, 345. DOI: 10.1063/1.1652680.
27. E.M. Gershenson, M.E. Gershenson, G.N. Gol'tsman, A.M. Lyul'kin, A.D. Sernenov, A.V. Sergeev
Sov. Phys. JETP, 1990, 70(3), 505.
28. N. Titova, A.I. Kardakova, N. Tovpeko, S. Ryabchun, S. Mandal, D. Morozov, G.M. Klemencic, S.R. Giblin, O.A. Williams, G.N. Goltsman, T.M. Klapwijk
IEEE T. Appl. Supercond., 2017, 27, 1.
DOI: 10.1109/TASC.2016.2638199.
29. A. Kardakova, M. Finkel, D. Morozov, V. Kovalyuk, P. An, C. Dunscombe, M. Tarkhov, P. Mauskopf, T.M. Klapwijk, G. Goltsman
Appl. Phys. Lett., 2013, 103, 252602. DOI: 10.1063/1.4851235.
30. Yu. Gousev, G.N. Gol'tsman, A.D. Semenov, E.M. Gershenson, R.S. Nebosis, M.A. Heusinger, K.F. Renk
J. Appl. Phys., 1994, 75, 3695. DOI: 10.1063/1.356060.
31. B. Sacépé, C. Chapelier, T.I. Baturina, V.M. Vinokur, M.R. Baklanov, M. Sanquer
Phys. Rev. Lett., 2008, 101, 157006.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.157006.
32. D.C. Mattis, J. Bardeen
Phys. Rev., 1958, 111, 412. DOI: 10.1103/PhysRev.111.412.
33. A.I. Kardakova, P.C.J.J. Coumou, M.I. Finkel, D.V. Morozov, P.P. An, G.N. Goltsman, T.M. Klapwijk
IEEE T. Appl. Supercond., 2015, 25, 3, 2400404.
DOI: 10.1109/TASC.2014.2364516.
34. F. Marsili, V.B. Verma, J.A. Stern, S. Harrington, A.E. Lita, T. Gerrits, I. Vayshenker, B. Baek, M.D. Shaw, R.P. Mirin, S.W. Nam
Nat. Photonics, 2013, 7, 210. DOI: 10.1038/nphoton.2013.13.
35. D.Yu. Vodolazov
Phys. Rev. Appl., 2017, 7, 034014. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.

Нанокompозиты целлюлозы с ап-конверсионными люминофорами для фотоники: синтез, структура, оптические свойства*

П.П. Федоров, А.А. Лугинина, С.В. Кузнецов

Исследован синтез люминесцентных гидрофобных композитных пленок на основе наноцеллюлозной матрицы – нанокристаллов (CNC), нанофибрилл (CNF) и ТЕМПО-окисленной наноцеллюлозы (ТОСН) с ап-конверсионными частицами $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ или $\text{CaF}_2:\text{Ho}$. Получены устойчивые водные дисперсии CNC, CNF, ТОСН и определено распределение в них наночастиц по размерам. Гибкие, прочные полупрозрачные композитные пленки получены методом формования из гомогенных водных суспензий CNC/CNF или ТОСН и ап-конверсионных частиц. Изучено их оптическое пропускание, спектрально-люминесцентные свойства, морфология поверхности, определены степень полимеризации, структура, индекс кристалличности наноцеллюлозы. Определены условия гидрофобизации поверхности композитных пленок на основе CNC/CNF и ТОСН. Полученные ап-конверсионные гидрофобные композитные пленки являются потенциальными материалами для фотоники, в частности для визуализации ближнего ИК-лазерного излучения, в качестве люминесцентной метки, люминесцентного детектора.

Ключевые слова: нанокристаллы, нанофибриллы, целлюлоза, ТЕМПО-окисление, нанокompозиты, Ho^{3+} , ап-конверсионные люминесцентные пленки, поверхностная модификация.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-29-11784).

В последние годы возрастает интерес к люминесцентным композитным материалам на основе наноцеллюлозной матрицы в связи с большими перспективами применения в фотонике [1–4], биомедицине [5, 6], оптоэлектронике [7–8].

Целлюлоза – природный полисахарид, имеет аморфно-кристаллическое строение, является широкодоступным «зеленым» материалом. За последние десятилетия исследования целлюлозных наноматериалов значительно возросли благодаря привлекательным свойствам этих материалов, таким как возобновляемость, доступность, низкая плот-

ность, уникальные оптические свойства, отличные механические свойства, биосовместимость и биоразлагаемость. Наноцеллюлозы можно разделить на две группы: нанофибриллы целлюлозы (CNF) и нанокристаллы целлюлозы (CNC). Получение и свойства наноцеллюлозы подробно описаны в многочисленных обзорных статьях [9–13]. Наноцеллюлоза представляет значительный интерес для фотоники по ряду причин. Первая из них – жидкокристаллическое поведение CNC, которое приводит к появлению радужных пленок со свойствами фотонных кристаллов [14]. Во-вторых, как нанокристаллы, так и нанофибриллы целлюлозы могут образовывать оптически прозрачные пленки.

Одной из наиболее специфических характеристик целлюлозы является наличие трех свободных гидроксильных групп в каждом мономерном звене,



ФЕДОРОВ
Павел Павлович
профессор,
Институт общей физики им. А.М. Прохорова
РАН



ЛУГИНИНА
Анна Александровна
Институт общей физики им. А.М. Прохорова
РАН



КУЗНЕЦОВ
Сергей Викторович
Институт общей физики им. А.М. Прохорова
РАН

которые обеспечивают наноцеллюлозе химически активную поверхность. Еще большей активностью обладает поверхность наноцеллюлозы при селективном превращении гидроксильных групп в карбоксильные в процессе окисления [15, 16]. Большое число ОН-групп на поверхности наноцеллюлоз открывает широкие возможности их модификаций [12]. Свойства CNC и CNF делают их чрезвычайно привлекательными для умных фотонных устройств. В литературе описано использование CNC в качестве матрицы для получения ап-конверсионных фотонных пленок с хиральным нематическим упорядочением, содержащих гексагональные наностержни $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ [17]. Это можно рассматривать как новый путь развития экологически чистых фотонных биопластиков.

Явление ап-конверсии позволяет передавать низкоэнергетичное излучение накачки из ближней инфракрасной области в высокоэнергетичное излучение люминесценции в видимом диапазоне света. Ап-конверсионные люминофоры активно исследуют в виде кристаллических порошков [18–21], стеклокерамики [22] и оптической керамики [23]. В работе [24] впервые исследован механизм ап-конверсионной люминесценции кристаллов и керамики фторида кальция CaF_2 , легированного гольмием. Недавно получены высокоэффективные ап-конверсионные люминофоры на основе фторида стронция $\text{SrF}_2:\text{Yb,Er,Tm}$ [25, 26], $\text{SrF}_2:\text{Yb,Er}$ [27]. Предложен вариант визуализации ближнего ИК-лазерного излучения с использованием порошков $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ и $\text{SrF}_2:\text{Er,Ho}$ [28]. Получение композитных материалов на основе наноцеллюлозной матрицы с ап-конверсионными частицами $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ вызывает интерес, поскольку они являются потенциальными люминесцентными материалами для визуализации ИК-излучения в медицине, светотехнике, лазерной спектроскопии. Таким образом, важно разработать простые и доступные методы получения люминесцентных композитных материалов на основе наноцеллюлозной матрицы с равномерным распределением компонентов, регулируемым размером и формой наночастиц, а также способы поверхностной модификации наноцеллюлозы для придания им гидрофобных свойств.

Целью работы является получение и исследование свойств гидрофобных композитных пленок на основе наноцеллюлозы и ап-конверсионных частиц фторидов кальция и стронция, легированных гольмием для фотоники.

Экспериментальная часть

Материалы

В качестве исходных веществ использовали: порошковую сульфатную беленую древесную целлюло-

зу ПЦС-0,25 (РС) (ЗАО «Полицелл», г. Владимир); ап-конверсионные порошки $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, полученные по разработанному нами методу [29]; 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, свободный радикал (ТЕМПО) (НИОХ СО РАН, г. Новосибирск); 20% водную эмульсию димера алкилкетена (ACD) марки Флоусайз-200 (ООО «Скиф Спешиал Кемикалз», г. Дзержинск, Нижегородская обл.); лак акриловый KUDO KU-9002, в состав которого входит модифицированная акриловая смола (ACR) (ЗАО «Эльф Филлинг», г. Электроугли, Московская обл.); натрия гипохлорит раствор 19%, натрия бромид, серную и соляную кислоты марки «х. ч.», диализный мешок из регенерированной целлюлозы OrDial D14 с размером пор 12–14 кДа, бидистиллированную воду.

Методика получения

нанокристаллов целлюлозы (CNC)

Суспензию РС в воде готовили при гидромодуле 1:10. Приготовленную суспензию помещали на ледяную баню и добавляли по каплям концентрированную серную кислоту (соотношение $\text{PC}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:25$ г/г) при перемешивании до достижения концентрации кислоты в растворе 65 мас.%. Затем суспензию помещали в водяную баню при температуре 47°C и постоянно перемешивали в течение 60 мин. По окончании гидролиза реакцию останавливали путем добавления холодной бидистиллированной воды, объем которой в 10 раз превышает объем гидролизата. Суспензию отмывали бидистиллированной водой с использованием повторяющихся циклов центрифугирования. Проводили 4–5 отмывок до достижения $\text{pH} = 4$. После отмывки полученный осадок концентрированного целлюлозного геля диспергировали в бидистиллированной воде и проводили диализ в течение 7 дней. Наполненный диализный мешок помещали в бидистиллированную воду, которую перемешивали с помощью магнит-

ной мешалки и ежедневно заменяли свежей водой. После диализа дисперсию обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин (мощность 110 Вт) на ультразвуковом (УЗ) диспергаторе стержневого типа ВНИИТВЧ (модель УЗГ13-01/22) на ледяной бане, pH достигал значения 5.5. Выход CNC составлял ~30%. Содержание CNC в дисперсии определяли гравиметрически.

Методика получения наночеллюлозы (CNF)

CNF получали комбинированием предварительной химической обработки исходных образцов целлюлозы с длительным УЗ-диспергированием. К навеске порошка РС добавляли раствор серной кислоты с концентрацией 50 мас.% при перемешивании (соотношение РС: $H_2SO_4 = 1:13$ г/г), помещали в водяную баню при температуре 45°C и перемешивали в течение 60 мин. Затем проводили отмывку, центрифугирование и диализ, как описано выше. Перед диализом осадок диспергировали в бидистиллированной воде и дисперсию обрабатывали на УЗ-диспергаторе в течение 30 мин при охлаждении на ледяной бане во избежание перегрева (периодами по 10 мин с перерывом до полного охлаждения). Выход CNF составлял ~50%.

Методика получения ТЕМПО-окисленной наночеллюлозы (ТОСН)

Перед процессом ТЕМПО-окисления целлюлозу РС гидролизовали, получая GPC. К навеске порошка РС добавляли раствор соляной кислоты с концентрацией 18 мас.% при перемешивании (соотношение РС:HCl = 1:13 г/г), помещали в водяную баню при температуре 80°C и перемешивали в течение 20 мин. По окончании гидролиза реакцию останавливали путем добавления холодной бидистиллированной воды, объем которой в 10 раз превышал объем гидролизата. Суспензию отмывали бидистиллированной водой

с использованием повторяющихся циклов центрифугирования. Проводили 4–5 отмывок до достижения $pH = 4.5–5.0$. После отмывки дисперсию с концентрацией ~2 мас.%, перемешивали на магнитной мешалке и проводили ТЕМПО-окисление GPC при соотношении: на 1 г сухой GPC брали смесь 0.016 г ТЕМПО и 0.1 г NaBr в 50 мл H_2O . Реакцию окисления инициировали медленным добавлением 11.9 мас.% раствора NaClO (от 5 до 10 ммоль/г GPC). Эту смешанную суспензию непрерывно перемешивали при комнатной температуре и выдерживали в щелочной среде ($pH = 10.5 \pm 0.5$), контролируя pH с помощью pH-метра. Значение $pH = 10$ поддерживали добавлением раствора 0.3 М NaOH. Реакцию окисления заканчивали при прекращении изменения pH . Процесс окисления продолжался от 2.5 до 3.5 часов. Затем pH доводили до 7 с помощью 0.5 М раствора HCl. Декантат отделяли от осадка, к осадку добавляли H_2O и перемешивали. После центрифугирования полученный осадок диспергировали в бидистиллированной воде, дисперсию обрабатывали на УЗ-диспергаторе в течение 15 мин на ледяной бане и диализовали против воды в течение 7 дней. Выход ТОСН составлял ~50%.

Получение наночеллюлозных и нанокомпозитных пленок

Пленки формовали методом полива полученных дисперсий CNC, CNF и ТОСН с концентрацией менее 3 мас.% в чашки Петри из полистирола с последующим высушиванием при комнатной температуре в течение 3–4 дней. Толщина пленок составляла ~20–25 мкм. Для получения композитных пленок прокаленный при 750°C порошок $Ca_{0.92}Ho_{0.08}F_{2.08}$ или $Sr_{1-x}Ho_xF_{2+x}$ ($x = 0.08, 0.10$) тщательно перетирали в агатовой ступке, затем навеску порошка диспергировали в коллоидном растворе CNC, CNF, ТОСН с помощью УЗ-диспергатора на ледяной бане в течение 15 мин. Формовали композитные пленки методом полива полученных суспензий в чашки Петри из полистирола с последующим высушиванием при комнатной температуре в течение 2–3 дней. Высушенные на воздухе композитные пленки сушили при температуре 85°C в течение 40 мин для исключения влияния остаточной влажности, содержащейся в свежеприготовленных пленках, на их физико-механические и люминесцентные характеристики. Толщина пленок составляла 25–30 мкм. Содержание наночеллюлозы в высушенных пленках варьировали в диапазоне 45–90 мас.%, содержание Ho – от 1 до 6 мас.% ($SrF_2:Ho$) и от 2 до 8 мас.% ($CaF_2:Ho$). Обозначение композитных пленок: CNC:xHo, CNF:xHo, CNC/CNF:xHo, ТОСН:xHo, где x – содержание гольмия Ho в мас.%.

Модификация поверхности нанокомпозитных пленок ACR

Для придания гидрофобности использовали процедуру нанесения двухстороннего покрытия ACR методом распыления из баллона на подвешенные композитные пленки CNC:xHo, CNF:xHo, CNC/CNF:xHo. Наносили по три тонких слоя на каждую сторону пленки. Продолжительность сушки между слоями составляла 5–10 минут, затем наносили следующий слой. Высыхание на отлив – 20–30 минут, полное высыхание на воздухе – 2 часа. Толщина пленок составляла 40–50 мкм. Обозначение композитных пленок: CNC:xHo-ACR, CNF:xHo-ACR, CNC/CNF:xHo-ACR.

Модификация поверхности нанокомпозитных пленок ACD

Модификации с ACD подвергали пленки на основе TOCN, используя метод замачивания с дисперсией ACD. Полученные пленки TOCN и TOCN:xHo помещали в чашки Петри из полистирола с 0.05–0.20% дисперсией ACD и выдерживали в течение 20–30 сек. для пропитывания, затем раствор сливали, пленки промывали водой. Влажные пленки сушили на воздухе, затем нагревали при 100°C в течение 10 мин. Толщина пленок составляла 30–35 мкм. Обозначение композитных пленок TOCN:xHo-ACD.

Методы исследования

Исследования рентгеновской дифракции проводили при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advanced (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) на Cu(K α) излучении. Индекс кристалличности наноцеллюлозы (IC , %) определяли методом Сегала по уравнению (1)

$$IC = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \cdot 100, \quad (1)$$

используя интенсивность рефлекса 200 (I_{200} , $2\theta = 22.7^\circ$) и интенсивность минимума между пиками (200) и (110) (I_{AM} , $2\theta = 18^\circ$). I_{200} соответствует как кристаллической, так и аморфной фазам, тогда как I_{AM} соответствует только аморфной фазе. Оценка поперечного размера кристаллитов L (нм) проведена по формуле Шеррера (2)

$$L[200] = \frac{k\lambda}{\beta[200]\cos\theta}, \quad (2)$$

где $L[200]$ – размер кристаллита, коэффициент $k = 0.94$ для целлюлозы, λ – длина волны рентгеновского излучения и $\beta[200]$ – полная ширина дифракционного пика на полувысоте в радианах, θ – соответствующий угол Брэгга [30].

Распределение наночастиц в водных дисперсиях (0.1 мас.%) по размерам определяли методом динамического рассеяния света (DLS) на DLS-спектрометре Photocor Complex с He-Ne-лазером.

Степень полимеризации (DP) образцов определяли вискозиметрическим методом в растворе кадоксена (кадмий этилендиамин) по ГОСТ 25438-82. Относительная погрешность определения DP составляет 4% при доверительной вероятности $P = 0.95$.

Толщину пленки измеряли с использованием микрометра (МКТС-25 0.001, «Калиброн», Россия) в семи случайно выбранных местах на каждой пленке, и для каждой пленки рассчитывали среднее арифметическое значение.

Морфологию поверхности, размер и форму частиц в пленке контролировали методом растровой электронной микроскопии (SEM). Элементный анализ пленок проводили методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX) (детектор X-Max, Oxford Instruments, Abingdon, UK). Для проведения исследований методами SEM и EDX использовался сканирующий электронный микроскоп NVision 40 (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany).

ИК-Фурье-спектроскопию проводили на спектрометре ИНФРА-ЛЮМ ФТ-08 в диапазоне от 400 см⁻¹ до 4 000 см⁻¹.

Термогравиметрические кривые (TG) получены в температурном диапазоне 25–800°C со скоростью нагревания 5°C/мин на воздухе на Netzsch TG 209 F1 Libra.

Измерение краевого угла смачивания проводили с использованием прибора FTA1000 Drop Shape Instrument В Frame System. Исследуемый образец помещали на горизонтальный держатель. Жидкость наносили на поверхность исследуемого образца с помощью специального микродозирующего шприца. Объем капли составлял 100 мкл. Изображения, полученные через 1 с после нане-

сения каплею, записывали с помощью CCD детектора 640x480 пикселей.

Спектры пропускания пленок в диапазоне 250–3 000 нм регистрировали с помощью спектрофотомера CARY-5000.

Спектры ап-конверсионной люминесценции регистрировали с помощью спектрофотометра Horiba FHR1000. В качестве источника возбуждения ионов гольмия Ho^{3+} использовался непрерывный твердотельный лазер на кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$, излучающий на длине волны 1 912 нм. Диаметр пучка падающего лазерного излучения, сфокусированного на образец, составил 300 мкм.

Результаты и обсуждение

Исследование дисперсий и пленок наноцеллюлозы

Полученные водные дисперсии CNC с концентрацией 1.32–2.39 мас.% представляют собой прозрачные устойчивые коллоидные растворы нанокристаллической целлюлозы, которые не коагулируют в течение трех месяцев (рис. 1b).

Наличие серы в образцах CNC подтверждено методом EDX (рис. 2a). Водные дисперсии CNF с концентрацией 0.94–1.66 мас.% имеют молочный оттенок, они устойчивы в течение трех недель (рис. 1c), затем начинается расслоение дисперсии. Согласно EDX-анализу содержание серы в образцах CNF меньше, чем в CNC (рис. 2b), что объясняется использованием при гидролизе меньшего избытка и более низкой концентрацией серной кислоты, а также длительным воздействием УЗ.

Смешанные водные дисперсии CNC/CNF с концентрацией 1.27–1.78 мас.% представляют собой прозрачные устойчивые коллоидные растворы, которые не коагулируют в течение трех месяцев (рис. 1f).

Процесс контролируемого гидролиза целлюлозы серной кислотой позволяет привить сульфогруппы на поверхность кристаллитов целлюлозы, обуславливая отрицательный электростатический заряд, что

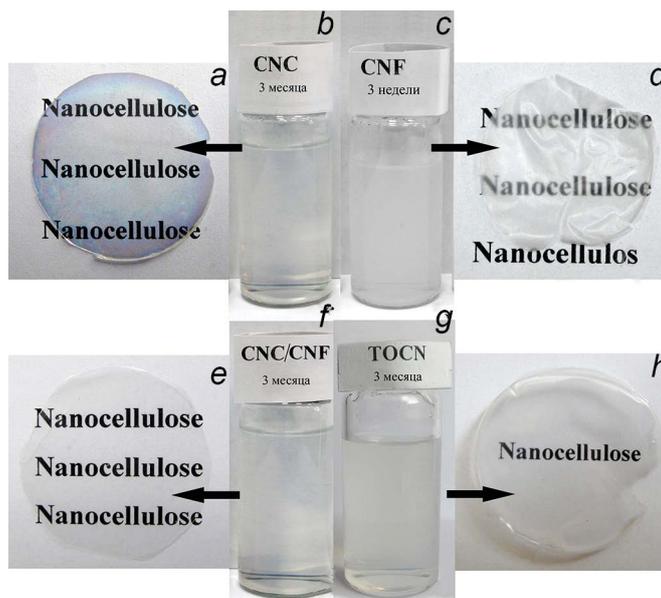


Рис. 1. Фотографии: а – пленка CNC; б – дисперсия CNC (2.10 мас.%); с – дисперсия CNF (0.94 мас.%); d – пленка CNF; e – пленка CNC/CNF; f – дисперсия CNC/CNF (1.67 мас.%); g – дисперсия TOCN (2.3 мас.%); h – пленка TOCN.

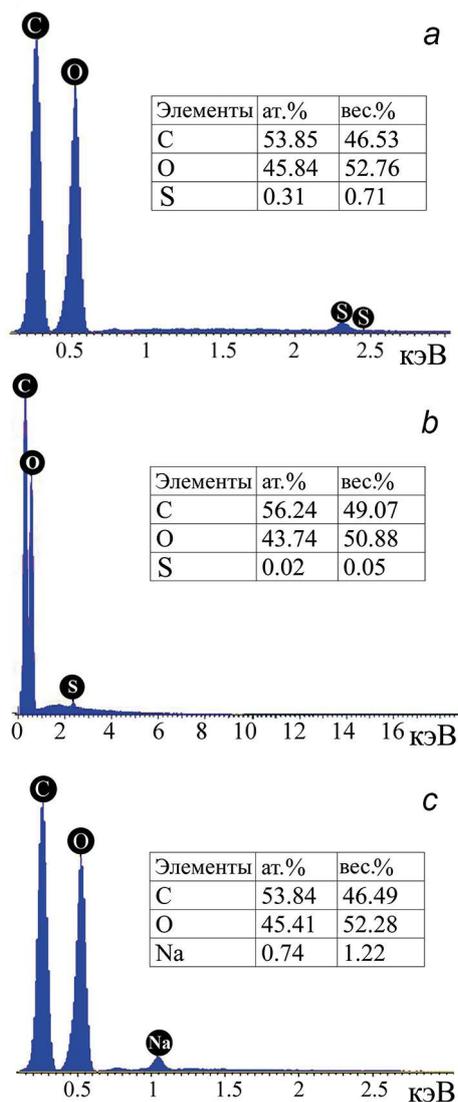


Рис. 2. Результаты энергодисперсионной спектроскопии (EDX) пленок: а – CNC; б – CNF; с – TOCN.

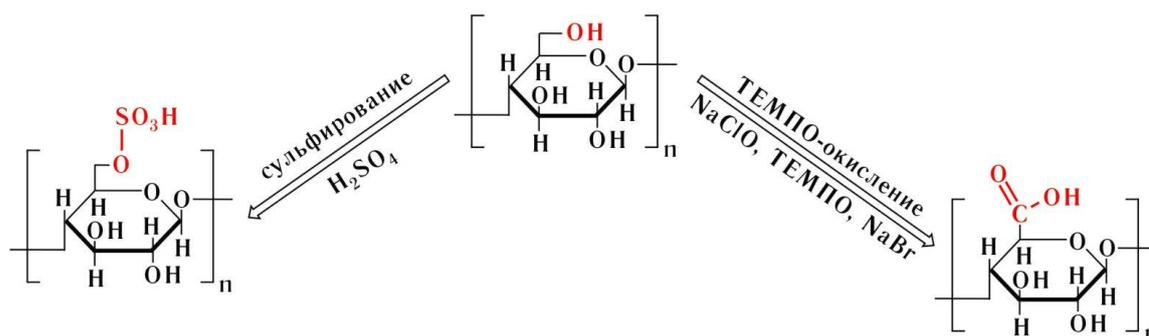


Рис. 3. Методы модификации, придающие поверхности наноцеллюлозы ионные заряды.

приводит к более стабильной дисперсии CNC из-за электростатического отталкивания между сульфатными группами (рис. 3). Процесс окисления CNC гипохлоритом натрия NaClO в воде при pH 10 в присутствии катализаторов TEMPO и NaBr позволяет селективно вводить карбоксилат-ионы в виде карбоксильных групп —COOH или групп карбоксилата натрия —COONa на поверхность кристаллов (рис. 3). Водные дисперсии TOCN с концентрацией 1.090–2.870 мас.% со слегка молочным оттенком стабильны в течение трех месяцев (рис. 1г), благодаря электростатическому отталкиванию частиц TOCN. Согласно EDX-анализу в пленках TOCN присутствует Na (рис. 2с). Наличие Na подтверждает протекание реакции окисления и присутствие в TOCN групп —COONa, поскольку окисление проводилось в щелочной среде.

Гидродинамические радиусы частиц показывают, что для всех типов CNC, CNF, TOCN наблюдается полидисперсное распределение. Можно выделить две основные группы частиц для CNC, соответствующие размерам 8±1 нм и 120±37 нм, также присутствует третья незначительная группа агрегированных частиц CNC (табл. 1). В результате гидролиза размеры частиц CNC по сравнению с исходной РС уменьшаются приблизительно на три порядка. Для CNF характерно наличие трех групп частиц,

соответствующих размерам 22–32, 70–180 и 500–2 000 нм (табл. 1). Для TOCN можно выделить две основные группы частиц, соответствующие размерам 16±1 нм и 111±9 нм, присутствует третья незначительная группа агрегированных частиц TOCN (табл. 1).

Морфология поверхности, размер и форма полученных наночастиц целлюлозы проанализированы с помощью SEM пленок. На рис. 4а приведено изображение SEM пленки CNC, на котором видна самопроизвольная ориентация вытянутых в одном направлении стержнеобразных наночастиц целлюлозы шириной ~10–20 нм, длиной около 100–200 нм. На изображениях SEM пленок CNF видны наночастицы шириной 20–35 нм, длиной от 200 до 2 000 нм, с большим аспектным отношением 20–60, что подтверждает получение наночастиц целлюлозы (рис. 4б). На изображениях SEM пленок TOCN видны расположенные случайным образом

Таблица 1. Размеры наночастиц целлюлозы в водной дисперсии (концентрация 0.1 мас.%, метод DLS)

Номер пика	Доля фракции частиц	Средний размер частиц во фракции, нм	Стандартное отклонение, нм
CNC, $\xi^2:0.006$			
1	0.194	8	1
2	0.734	120	37
3	0.072	1 333	628
CNF, $\xi^2:0.004$			
1	0.144	27	5
2	0.396	125	55
3	0.460	1 200	630
TOCN, $\xi^2:0.003$			
1	0.333	16	1
2	0.576	111	9
3	0.091	2 636	1 088

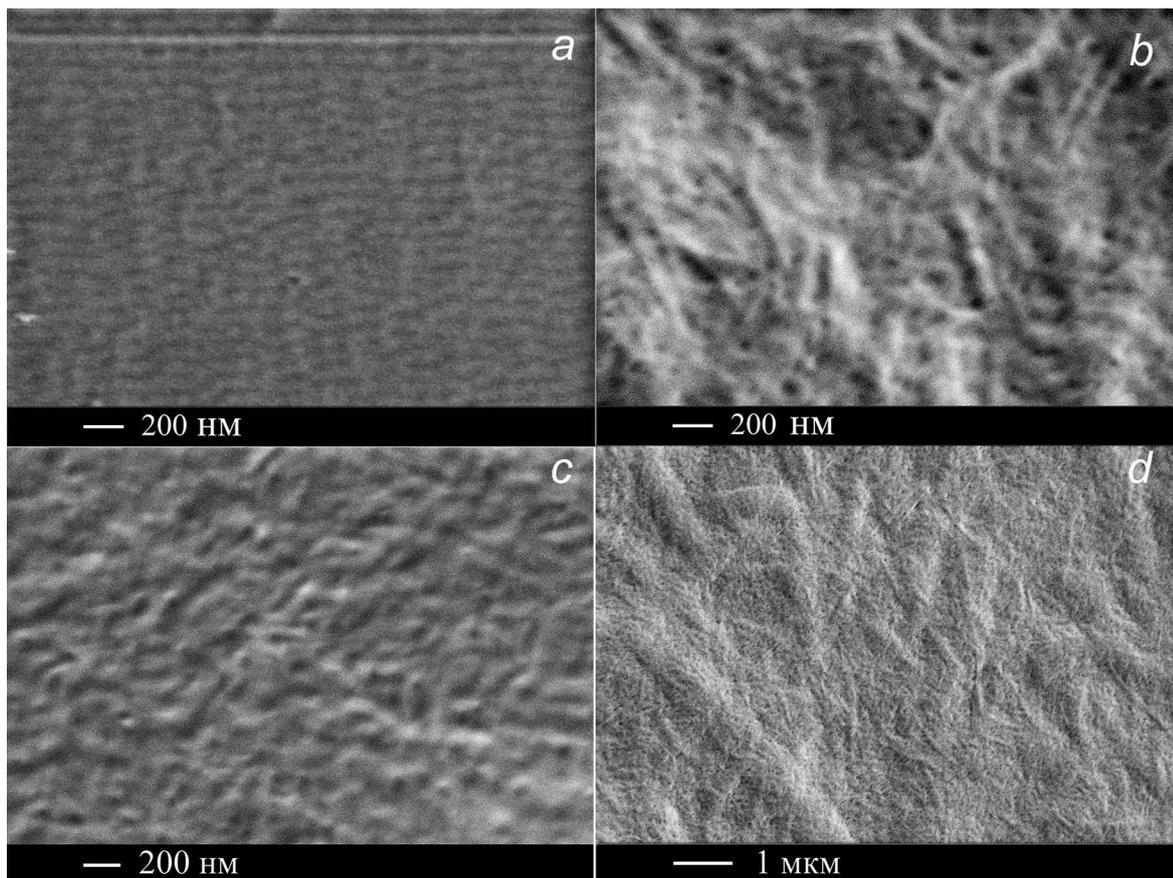


Рис. 4. SEM-изображения пленок: а - CNC, b - CNF, c - TOCN, d - CNC/CNF

стержнеобразные частицы шириной ~15–25 нм, длиной около 100–200 нм (рис. 4с), а также агрегаты наночастиц. Размеры частиц, определенные с помощью SEM, согласуются с результатами DLS.

Из-за различной формы и длины CNC, CNF и TOCN проявляли различное поведение во время процесса формирования пленки. При медленной сушке дисперсий CNC образуется твердая прозрачная, радужная, но хрупкая пленка (рис. 1а). CNC склонны к образованию упорядоченной структуры при формировании пленок. Это явление связано с самосборкой CNC в процессе сушки. Радужная окраска пленок CNC связана с образованием хиральной нематической структуры при испарении воды в процессе EISA (evaporation-induced self-assembly) [14]. При формировании пленки запутанные фибриллы CNF образуют пористую сеть. При концентрации дисперсии CNF 0.94 мас.% образуется гибкая, но сморщенная пленка с молочным

оттенком (рис. 1д). Пленка TOCN прозрачная, бесцветная и менее хрупкая, чем радужные пленки CNC (рис. 1h). С целью улучшения гибкости пленок CNC получены смешанные пленки CNC/CNF. Лучшее сочетание механических свойств (прочности и гибкости), оптических и термических свойств показала пленка состава CNC/CNF = 1/1, SEM-изображение которой приведено на рис. 4d. Микроструктура смешанных пленок CNC/CNF существенно не изменилась после включения 50 мас.% CNC, что обусловлено равномерным распределением CNC внутри матрицы CNF. Полученные смешанные пленки – гибкие, без трещин, прозрачные, бесцветные (рис. 1е).

Изменения надмолекулярной структуры целлюлозы, происходящие при гидролизе, охарактеризованы методом рентгеновской дифракции отлитых пленок. Для всех полученных наноцеллюлоз сохраняется моноклинная структура целлюлозы $I\beta$ (рис. 5). На рентгенограммах образцов исходной целлюлозы PC (рис. 5а) проявляются рефлексы при $2\theta = 14.9, 16.5, 22.4$ и 34.4° , то есть линии с индексами (110), (110), (200) и (004), характерные для целлюлозы $I\beta$ [31]. Положение наиболее интенсивного дифракционного максимума, имеющего индекс (200) и наблюдающегося при $2\theta = 22.4^\circ$, при переходе от исходной целлюлозы к наноцеллюлозе сдвигается до $2\theta = 22.5^\circ$. Для наноцеллюлозы наблюдается

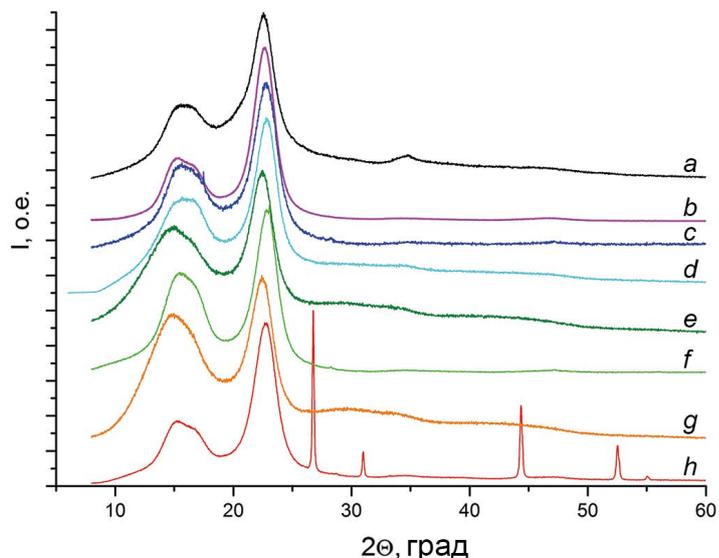


Рис. 5. Рентгенограммы: а - РС; б - CNC; с - CNF; d - CNC/CNF; e - CNC/CNF-ACR; f - TOCN; g - TOCN-ACD; h - CNC:1.6мас.%Ню.

размытый характер суммарного рефлекса в области 15.0–16.5°.

Индексы кристалличности, рассчитанные по (1), и средние размеры поперечного сечения элементарных кристаллитов, рассчитанные по (2), приведены в таблице 2.

Полученные образцы CNC характеризуются значительным повышением индекса кристалличности по сравнению с исходной целлюлозой (табл. 2). Кристалличность образцов CNC увеличилась в результате оптимизированного процесса кислотного гидролиза. Наблюдается меньшее увеличение IC CNF, что обусловлено частичным разрушением аморфных областей целлюлозы из-за недостаточной концентрации и избытка кислоты, использованной при предварительной химической обработке перед УЗ-диспергированием. Значение IC TOCN меньше, чем для CNC и приближается к значению для CNF, что объясняется меньшей продолжительностью предгидролиза РС перед окислением и использованием соляной кислоты более низкой концентрации.

Степень полимеризации целлюлозных материалов после гидролиза существенно снижается, для TOCN в 9.7 раз, для CNC в 8.8. CNC имеют более

низкую степень полимеризации, в ~1.3 раза ниже, чем CNF.

Различные механизмы формирования пленок CNC, CNF и TOCN влияют на их оптические, термические и механические свойства.

Прозрачность и цвет пленок подтверждается спектрами пропускания (рис. 6). Пропускание при длине волны 650 нм пленок CNC достигает 83% (рис. 6а). На спектрах пленок CNC присутствует слабая полоса поглощения в области 700–770 нм, связанная с радужной окраской пленки. Пропускание пленок CNF ниже, чем CNC и составляет около 45% при длине волны 650 нм (рис. 6д). Пропускание смешанных пленок CNF/CNC выше, чем у пленок CNF, но немного ниже по сравнению с пленками из CNC и составляет около 62% при длине волны 650 нм (рис. 6с). Пропускание при длине волны 650 нм пленок TOCN составляет 77% (рис. 6б).

Характеристики термической деградации исходной целлюлозы РС и полученных из нее пленок CNC, CNF и TOCN показали очевидные различия. Начальная и конечная температуры разложения ($T_{нач.}$ и $T_{кон.}$) приведены в таблице 2, кривые TG – на рис. 7. $T_{нач.}$ для CNF и TOCN снижается почти на 100°C, а для CNC на 140°C по сравнению с исходной целлюлозой. Снижение термической стабильности пленок CNC, CNF и TOCN по сравнению с исходной целлюлозой связано, вероятно, с увеличением скорости теплообмена в результате увеличения площади поверхности из-за меньших размеров частиц, а для CNC еще и за счет введения сульфатных групп при кислотном гидролизе, которые

Таблица 2. Свойства полученной наноцеллюлозы структурного типа Iβ

Образец	Размер частиц (SEM), нм		IC, %	L, нм	DP	Температура разложения, $T_{нач.}/T_{кон.}, °C$
	диаметр	длина				
PC	25–50*	230–500*	69.2	-	930	300/491
CNC	10–20	100–200	86.0	3.9	106	157/514
CNF	22–32	200–2 000	75.7	3.5	140	196/591
TOCN	15–25	100–200	75.8	3.7	96	200/508

*Размеры частиц РС в мкм.

в процессе термического разложения действуют как катализатор. Общие потери массы для всех образцов при термическом разложении на воздухе составляют 100%.

Исследования гидрофобных композитных пленок на основе CNC, CNF, TOCN с ап-конверсионными частицами $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho}$

При смешивании дисперсий пленок CNC, или CNC/CNF, или TOCN с частицами $\text{Ca}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$, или $\text{Sr}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$, или $\text{Sr}_{0.90}\text{Ho}_{0.10}\text{F}_{2.10}$ с последующей УЗ-обработкой наблюдается хорошее диспергирование наполнителя в матрице наноцеллюлозы, благодаря образованию водородных связей на границе раздела фаз в результате взаимодействия F-ионов с поверхностными группами OH наноцеллюлозы. На ИК-спектрах нанокompозитных пленок CNC:5.4мас.%Ho (54.5 мас.% $\text{Sr}_{0.92}\text{Ho}_{0.8}\text{F}_{2.08}$) форма полосы при $3350\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания групп OH-групп, включенных

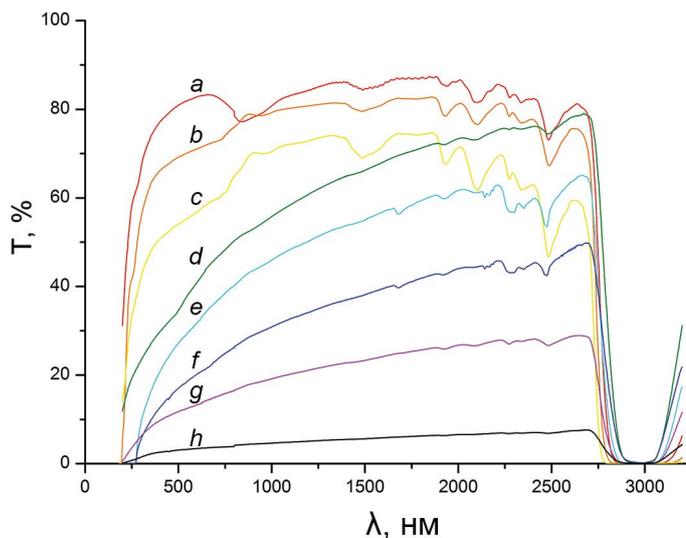


Рис. 6. Спектры пропускания пленок: a – CNC; b – TOCN; c – CNC/CNC = 1/1; d – CNF; e – CNC:5.4 мас.%Ho-ACR; f – CNC/CNF:8.4 мас.%Ho-ACR; g – CNC:5.4мас.%Ho; h – CNC/CNF:8.4 мас.%Ho.

в водородную связь) становится узкой, максимум полосы немного смещается по сравнению с чистой CNC, что указывает на взаимодействие между OH-группами CNC и F-ионами частиц $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ с образованием межповерхностных водородных связей. Получаются прозрачные и устойчивые в течение суток дисперсии, содержащие от 0.28 до 1.57 мас.% ап-конверсионных порошков.

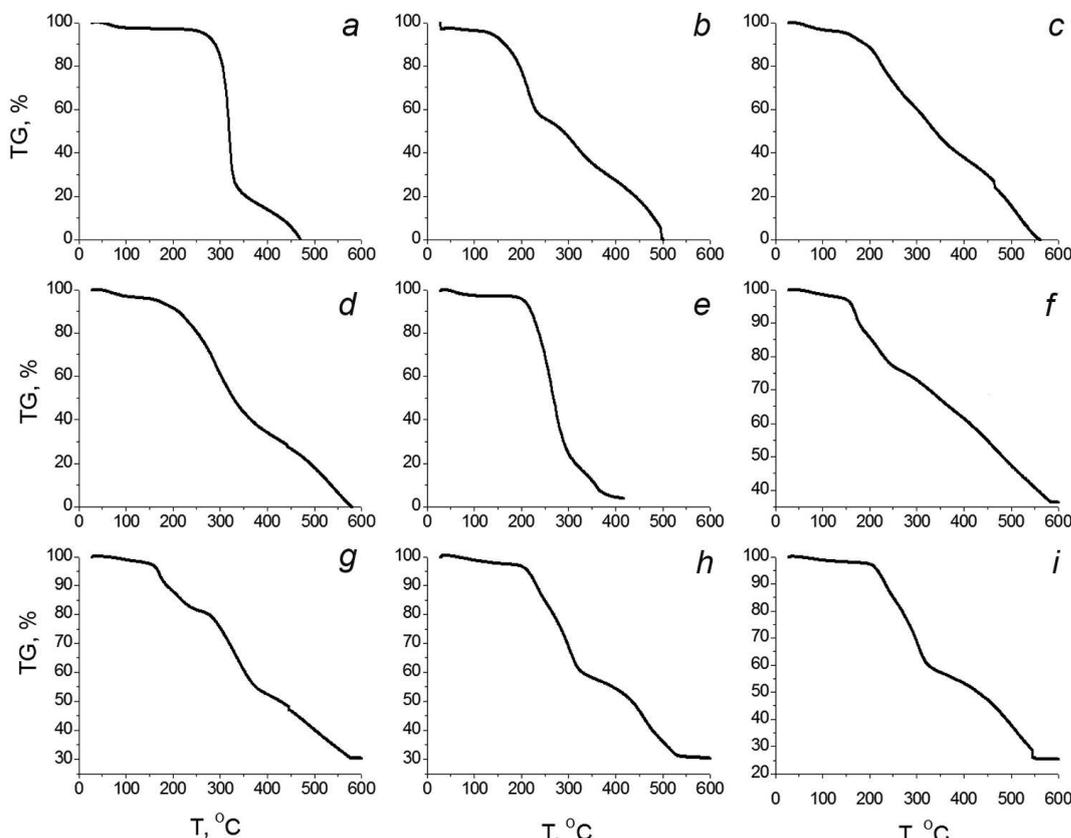


Рис. 7. Кривые TG пленок, снятые на воздухе со скоростью нагрева 5°/мин: a – PC, b – CNC, c – CNF, d – CNC/CNF (1:1), e – TOCN, f – CNC:3.9 мас.%Ho, g – CNC:3.9мас.%Ho-ACR, h – TOCN:4.7мас.%Ho, i – TOCN:3.2 мас.%Ho-ACD.

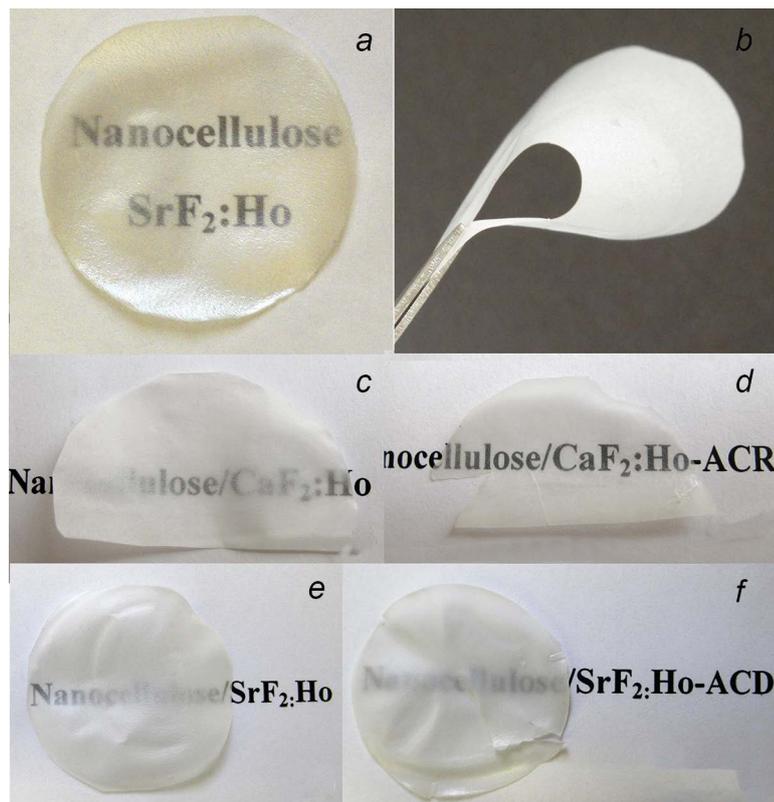


Рис. 8. Фотографии пленок: а – CNC:5.4 мас.% Ho; б, с – CNC/CNF:8.4 мас.% Ho, d – CNC/CNF:8.4 мас.% Ho-ACR; e – TOCN:6.6 мас.% Ho; f – TOCN:6.6 мас.% Ho-ACD.

Рентгенограмма композитной пленки состава CNC:1.6 мас.% Ho (16.3 мас.% $\text{Sr}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$) приведена на рис. 5h. На ней присутствуют дифракционные пики, характерные для целлюлозы I β и кристаллической флюоритовой фазы $\text{Sr}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$ с параметром решетки $a = 5.775(1)$ Å. Можно сделать вывод, что кристаллическая структура целлюлозы после диспергирования не меняется, так как положения всех рефлексов сохраняются, хотя изменяется их интенсивность. Отмечено незначительное снижение степени кристалличности наноцеллюлозы.

Полученные полимер-неорганические композиты на основе CNC представляют собой однородные твердые пленки без трещин, средняя толщина ≈ 25 –30 мкм. На рис. 8a представлена фотография пленки CNC: 5.4 мас.% Ho (54.5 мас.% $\text{Sr}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$). Радужная окраска композитных пленок на основе CNC исчезает, что свидетельствует о потере ими хиральной нематической структуры. На рис. 8b и 8c представлены фотографии пленки CNC/CNF:8.4 мас.% Ho (57.5 мас.% $\text{Ca}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$), которые подтверждают, что получена гибкая однородная полупрозрачная пленка без морщин. Композиты на основе TOCN представляют собой однородные гибкие полупрозрачные пленки; на рис. 8e представлена фотография пленки TOCN:6.6 мас.% Ho (54.3 мас.% $\text{Sr}_{0.90}\text{Ho}_{0.10}\text{F}_{2.10}$), свидетельствующая о получении однородной гибкой полупрозрачной пленки (рис. 8e).

Пропускание композитной пленки с ап-конверсионными частицами зависит от концентрации ап-конверсионных частиц в пленке. При содержании 54.5 мас.% $\text{Sr}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$ (5.4 мас.% Ho) в пленке CNC ее пропускание составляет 15.1% при длине волны 650 нм (рис. 6e). При содержании 57.5 мас.% $\text{Ca}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$ (8.4 мас.% Ho) в пленке CNC/CNF ее пропускание при длине волны 650 нм составляет всего лишь 4.0% (рис. 6g). При увеличении содержания ап-конверсионного порошка более 60 мас.% пропускание пленки резко падает, получаются практически непрозрачные пленки.

Морфология поверхности и распределение ап-конверсионных частиц в полученных нанокомпозитных пленках на основе наноцеллюлозы проанализированы с помощью SEM, а также EDX-анализа (рис. 9).

Образец пленки CNC:5.4 мас.% Ho (54.5 мас.% $\text{Sr}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$) имеет однородную морфологию и содержит ап-конверсионные частицы, равномерно распределенные по всей поверхности и объему, что подтверждено съемкой в Z-контрасте поверхности и скола пленки (рис. 9b, 9d). Размер частиц $\text{SrF}_2\text{:Ho}$ варьирует в пределах 50–150 нм. EDX-анализ подтвердил, что измеренное атомное отношение элементов Sr/Ho в композитах очень близко к измеренному в порошках $\text{Sr}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$. Аналогичные результаты получены для пленок на основе CNC/CNF или TOCN. Таким образом, использование CNC или смешанных дисперсий CNC/CNF (1:1), или TOCN позволяет получать композитные пленки с равномерным распределением ап-конверсионных частиц.

Методом TG (рис. 7f) показано, что разрушение композитной пленки CNC:3.9 мас.% Ho (36.2 мас.% $\text{Sr}_{0.90}\text{Ho}_{0.10}\text{F}_{2.10}$) начинается на воздухе при температуре 157°C, которая не отличается от температуры начала разложения пленки CNC (рис. 7b). По данным TG остаток после завершения нагревания до

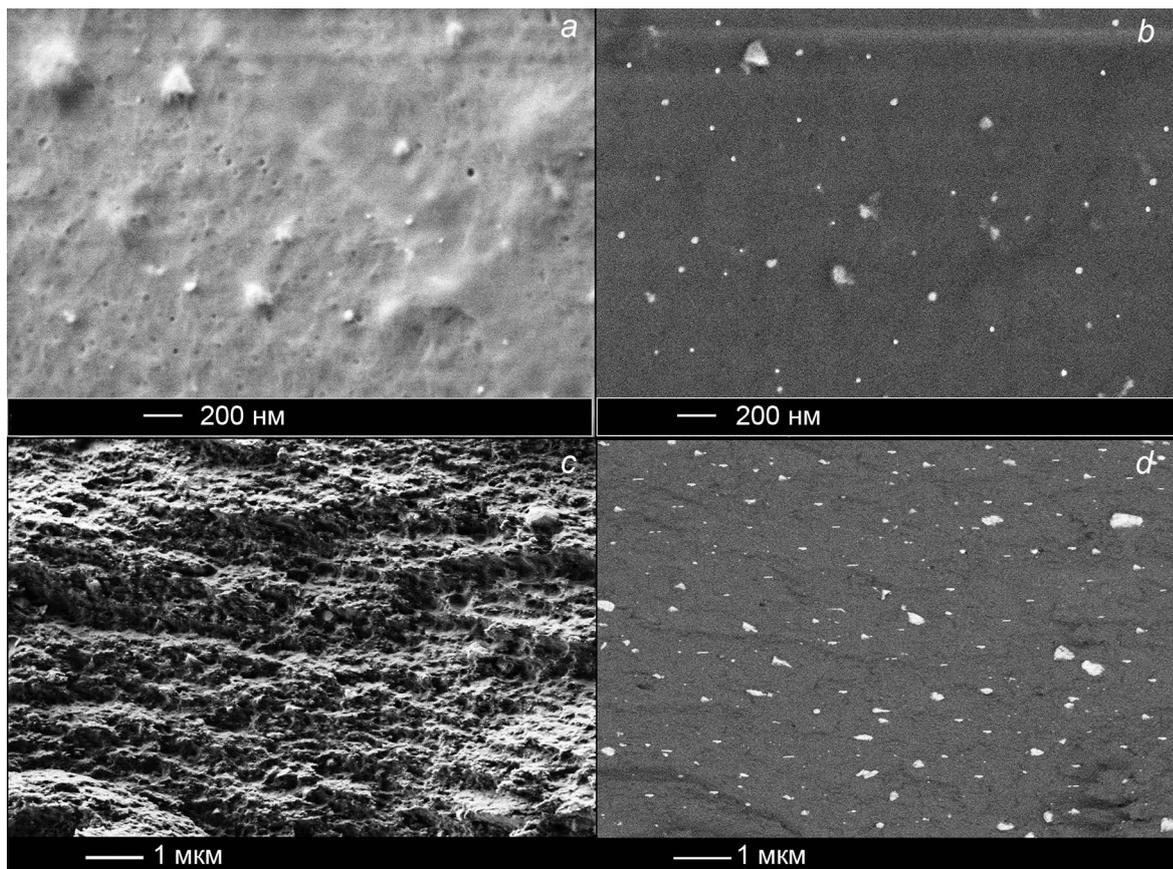


Рис. 9 Изображение SEM пленки CNC (5.4 мас.% Ho): а, с – в топографическом контрасте; b, d – в Z-контрасте; с, d – скол пленки.

800°C составляет 36.2 мас.%, что соответствует содержанию ап-конверсионного порошка в композитной пленке. Термостабильность композитной пленки $\text{TOCN}: 4.7 \text{ мас. \% Ho}$ ($32.2 \text{ мас. \% Ca}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$) не отличается от пленки TOCN , разложение начинается также при температуре 200°C (рис. 7h). Остаток после завершения нагревания соответствует содержанию ап-конверсионного порошка в композитной пленке и составляет 32.2 мас.%.

Спектры люминесценции композитных пленок подтвердили, что композитные пленки на основе CNC, CNC/CNF (1:1) и TOCN с одинаковым количеством гольмия характеризуются одинаковой интенсивностью люминесценции. Изучена ап-конверсионная люминесценция полученных композитных пленок в видимом спектральном диапазоне при возбуждении уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} . Для демонстрации возможности использования образцов пленок в качестве ИК-визуализаторов,

пленки были закреплены на стеклянной подложке и подвергнуты облучению лазером на длине волны 1 912 нм, мощность 1.12 Вт, диаметр пучка лазера 800 мкм (рис. 10). В результате была визуально зарегистрирована люминесценция красного цвета для всех полученных полимер-неорганических композитных пленок с ап-конверсионными частицами, что свидетельствует о возможности достижения визуализации ИК-излучения.

Наличие на поверхности пленок CNC и CNF большого количества гидроксильных групп, а на поверхности TOCN еще и карбоксильных групп, придает им гидрофильный характер. Измеренный краевой угол смачивания водой композитов на основе CNC, CNC/CNF и TOCN составил 0°–14°. С целью придания гидрофобности применили поверхностную модификацию первоначально гидрофильных пленок. Использовали два подхода. Первый способ модификации заключался в нанесении двухстороннего покрытия ACR на композитные пленки на основе CNC и CNF. В состав акрилового лака KU-9002 входит модифицированная акриловая смола (получена сополимеризацией этилгексилакрилата, метилметакрилата со стиролом). ACR содержит эфир карбоновой кислоты. Сложный эфир карбоновой кислоты образует водородные связи с гидроксильными группами CNC и CNF, усиливая связывание

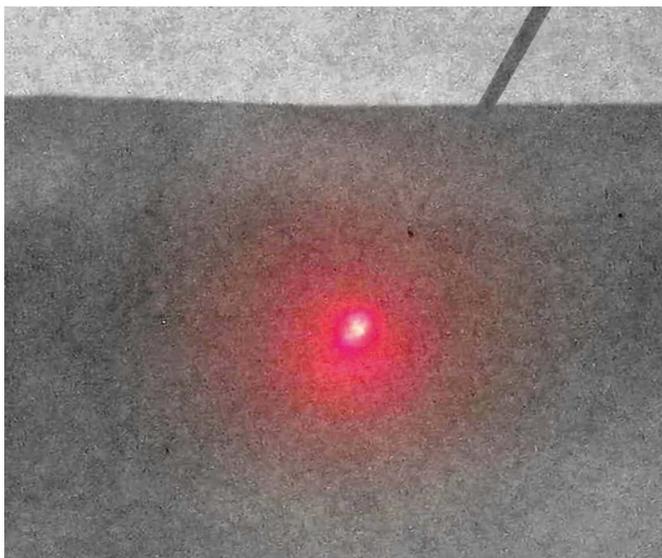


Рис. 10. ИК-визуализация образца композитной пленки CNC состава: 5.4 мас.% Ho (54.5 мас.% $Sr_{0.92}Ho_{0.08}F_{2.08}$).

между пленкой CNC или CNF и ACR, улучшая равномерность ACR на поверхности пленки [32]. Измеренный краевой угол смачивания водой композитов на основе CNC и CNC/CNF с покрытием ACR составил $92 \pm 2^\circ$, что подтверждает их гидрофобность. На рис. 8d представлена фотография композитной пленки CNC/CNF:8.4мас.%Ho-ACR (57.5 мас.% $Ca_{0.92}Ho_{0.08}F_{2.08}$), которая подтверждает, что получена гибкая однородная прозрачная пленка в отличие от полупрозрачной пленки аналогичного состава, но без покрытия ACR (рис. 8с). Сравнение спектров пропускания пленок одинакового состава с покрытием ACR (рис. 8е и 8f) и без покрытия (рис. 8г и 8h соответственно) подтверждает, что прозрачность пленок с покрытием ACR существенно (на 20–25%) улучшается.

Второй способ модификации заключался в обработке первоначально гидрофильных пленок на основе TOCN дисперсией ACD. ACD является водной эмульсией димера алкилкетена, вырабатываемого на основе смеси пальмитиновой и стеариновой кислот, и смешивается с водой в любых соотношениях. При обработке дисперсией ACD пленок на основе TOCN, катионные частицы ACD эффективно адсорбируются посредством электростатических взаимодействий на диссоциированных карбоксильных группах. Присутствие карбоксилат-ионов в пленках TOCN обеспечивает эффективную модификацию исходных пленок. После введения ACD и равномерного распределения на поверхности пленки, удержание частиц ACD и их фиксирование на частицах TOCN находится в области физико-химических процессов адсорбции и электростатического взаимодействия. Условия для протекания химической реакции ACD с гидроксилами TOCN с образованием β -кетозефи-

ров создаются при нейтральном pH среды при нагревании пленки до $100^\circ C$ и выдержке при этой температуре [33]. Измеренный краевой угол смачивания водой композитных пленок на основе TOCN-ACD составил $103 \pm 2^\circ$, что подтверждает их гидрофобность. На рис. 8f представлена фотография композитной пленки TOCN:6.6мас.%Ho-ACD (54.3 мас.% $Sr_{0.90}Ho_{0.10}F_{2.10}$), которая подтверждает, что получена гибкая однородная полупрозрачная пленка, прозрачность которой не отличается от немодифицированной пленки TOCN:6.6мас.%Ho (рис. 8е).

Термостабильность композитных пленок CNC:3.9мас.%Ho-ACR (36.2 мас.% $Sr_{0.90}Ho_{0.10}F_{2.10}$) (рис. 7g) и TOCN:3.2мас.%Ho-ACD (26.1 мас.% $Sr_{0.90}Ho_{0.10}F_{2.10}$) (рис. 7i) не изменяется по сравнению с немодифицированными пленками. Рентгеновская дифракция пленок CNC/CNF-ACR (рис. 5е) и TOCN-ACD (рис. 5g) не выявила изменений после модификации. Композитные пленки после модификации поверхности ACR и ACD приобретают гидрофобные свойства без ухудшения их люминесцентных свойств.

Результаты исследования морфологии поверхности и распределения ап-конверсионных частиц, термических, оптических и люминесцентных свойств композитных пленок показали, что для получения гибких прочных полупрозрачных ап-конверсионных композитных пленок предпочтительно использование дисперсий CNC/CNF (1:1) или TOCN с $Sr_{0.92}Ho_{0.08}F_{2.08}$ или $Sr_{0.90}Ho_{0.10}F_{2.10}$, или $Ca_{0.92}Ho_{0.08}F_{2.08}$, содержание которых в пленке не должно превышать 55 мас.%. Использование покрытия ACR композитных пленок на основе CNC/CNF и обработка дисперсией ACD композитных пленок на основе TOCN обеспечивает простой и недорогой способ поверхностной модификации композитных пленок, которые приобретают гидрофобные свойства, становятся устойчивыми к изменениям влажности без ухудшения их

люминесцентных свойств и термостабильности. Кроме того, ACR действует как просветляющее покрытие, повышая прозрачность композитных пленок.

Выводы

Впервые получены и исследованы гидрофобные полимер-неорганические пленки для фотоники, содержащие CNC, CNF или TOCN и ап-конверсионные частицы $\text{SrF}_2\text{:Ho}$ или $\text{CaF}_2\text{:Ho}$, при использовании ACR или ACD для модификации поверхности композитных пленок. Методом рентгеновской дифракции установлено, что кристаллическая структура наноцеллюлозы и ап-конверсионных частиц после диспергирования и модификации не меняется. Определены условия, обеспечивающие равномерное распределение ап-конверсионных частиц в дисперсиях и пленках наноцеллюлозы, которое подтверждено методами SEM, EDX. Установлен тип наноцеллюлозной матрицы в виде смешанной дисперсии CNC/CNF (1:1) и TOCN, обеспечива-

ющий получение гибких прочных полупрозрачных ап-конверсионных композитных пленок. Синтезированные нанокompозиты продемонстрировали интенсивную люминесценцию красного цвета ионов Ho^{3+} при облучении лазером на длине волны 1 912 нм. Определены условия гидрофобизации поверхности с использованием покрытия ACR композитных пленок на основе CNC/CNF (краевой угол смачивания $92\pm 2^\circ$) и обработки дисперсией ACD композитных пленок на основе TOCN (краевой угол смачивания $103\pm 2^\circ$). ACR действует как просветляющее покрытие, повышая прозрачность композитных пленок. Установлено, что композитные пленки приобретают гидрофобные свойства без ухудшения их люминесцентных свойств. Уточнены оптимальные составы гидрофобных полупрозрачных пленок для применения в фотонике: содержание CNC/CNF (1:1) или TOCN – 50–60 мас.%, содержание ап-конверсионных порошков состава $\text{Ca}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$, $\text{Sr}_{0.92}\text{Ho}_{0.08}\text{F}_{2.08}$ или $\text{Sr}_{0.90}\text{Ho}_{0.10}\text{F}_{2.10}$ – 40–50 мас.%. Полученные пленки могут быть использованы в качестве потенциального материала для фотоники, в частности для визуализации ближнего ИК-лазерного излучения, в качестве люминесцентной метки, люминесцентного детектора и т. д.

Авторы выражают признательность В.В. Воронovu и А.А. Ляпину за помощь в проведении эксперимента.

Литература

1. E. Kontturi, P. Laaksonen, M.B. Linder, Nonappa, A.H. Gröschel, O.J. Rojas, O. Ikkala *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1703779. DOI: 10.1002/adma.201703779.
2. T. Abitbol, A. Rivkin, Y. Cao, Y. Nevo, E. Abraham, T. Ben-Shalom, S. Lapidot, O. Shoseyov *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2016, **39**, 76. DOI: 10.1016/j.copbio.2016.01.002.
3. H. Jiang, D. Zhou, D. Qu, G. Chu, W. Xu, H. Song, Y. Xu *RSC Advances*, 2016, **6**, 76231. DOI: 10.1039/C6RA13894B.
4. B. Xue, Z. Zhang, Y. Sun, J. Wang, H. Jiang, M. Du, C. Chi, X. Li *Carbohydr. Polym.*, 2018, **186**, 176. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.12.088.
5. A.B. Seabra, J.S. Bernardes, W.J. Fávaro, A.J. Paula, N. Durán *Carbohydr. Polym.*, 2018, **181**, 514. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.12.014.
6. J. Yang, J. Li *Carbohydr. Polym.*, 2018, **181**, 264. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.10.067.
7. X. Du, Z. Zhang, W. Liu, Y. Deng *Nano Energy*, 2017, **35**, 299. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.04.001.
8. A.T. Vicente, A. Araujo, M.J. Mendes, D. Nunes, M.J. Oliveira, O. Sanchez-Sobrado, M.P. Ferreira, H. Aguas, E. Fortunato, R. Martins *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 3143. DOI: 10.1039/C7TC05271E.
9. Y. Habibi *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 1519. DOI: 10.1039/c3cs60204d.
10. M. Jonoobil, R. Oladi, Y. Davoudpour, K. Oksman, A. Dufresne, Y. Hamzeh, R. Davoodi *Cellulose*, 2015, **22**, 935. DOI: 10.1007/s10570-015-0551-0.
11. S. Mondal *Carbohydr. Polym.*, 2017, **163**, 301.
12. B. Thomas, M.C. Raj, K.B. Athira, M.H. Rubiyah, J. Joy, A. Moores, G.L. Drisko, C. Sanchez *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 11575. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00627.
13. H. Kargazadeh, M. Mariano, D. Gopakumar, I. Ahmad, S. Thomas, A. Dufresne, J. Huang, N. Lin *Cellulose*, 2018, **25**, 2151. DOI: 10.1007/s10570-018-1723-5.
14. O.B. Сузов, М.И. Воронова, А.Г. Захаров *Успехи химии*, 2017, **86**, 907.
15. S. Montanari, M. Roumani, L. Heux, M.R. Vigno *Macromolecules*, 2005, **38**, 1665. DOI: 10.1021/ma048396c.
16. C. Frascini, G. Chauve, J. Bouchard *Cellulose*, 2017, **24**, 2775. DOI: 10.1007/s10570-017-1319-5.
17. T.D. Nguyen, W.Y. Hamad, M.J. MacLachlan *Adv. Opt. Mater.*, 2017, **5**, 1600514. DOI: 10.1002/adom.201600514.
18. M. Haase, H. Schäfer *Angew Chem Int Ed.*, 2011, **50**(26), 5808. DOI: 10.1002/anie.201005159.
19. P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko *J. Fluor. Chem.*, 2011, **132**, 1012. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.06.025.
20. F. Auzel *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 139. DOI: 10.1021/cr020357g.
21. M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, E. Coetsee *Opt. Mat.*, 2015, **42**, 204. DOI: 10.1016/j.optmat.2015.01.011.
22. P.P. Fedorov, A.A. Luginina, A.I. Popov *J. Fluor. Chem.*, 2015, **172**, 22. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2015.01.009.
23. Y.A. Rozhnova, S.V. Kuznetsov, A.A. Luginina, V.V. Voronov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, R.P. Ermakov, V.A. Usachev, N.E. Kononenko, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, P.P. Fedorov *Mater. Chem. Phys.*, 2016, **172**, 150. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.055.
24. A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, A.N. Chabushkin, S.N. Ushakov, P.P. Fedorov *J. Lumin.*, 2015, **167**, 120. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.06.01.
25. Y.A. Rozhnova, A.A. Luginina, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova *Mater. Chem. Phys.*, 2014, **148**(1-2), 201. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.07.032.

26. A.M. Pak, J.A. Ermakova, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, V.V. Voronov
J. Fluor. Chem., 2017, **194**, 16. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2016.12.002.
27. S. Kuznetsov, Y. Ermakova, V. Voronov, P. Fedorov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, A. Turshatov
J. Mater. Chem. C, 2018, **6**, 598. DOI: 10.1039/c7tc04913g.
28. A.A. Lyapin, S.V. Kuznetsov, P.A. Ryabochkina, A.P. Merculov, M.V. Chernov, Y.A. Ermakova, A.A. Luginina, P.P. Fedorov
Laser Phys. Lett., 2017, **14**, 076003. DOI: 10.1088/1612-202x/aa7418.
29. P.P. Fedorov, A.A. Luginina, Y.A. Rozhnova, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, O.V. Uvarov, A.A. Pynenkov, K.N. Nishchev
J. Fluor. Chem., 2017, **194**, 8. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2016.12.003.
30. S. Nam, A.D. French, B.D. Condon, M. Concha
Carbohydr. Polym., 2016, **135**, 1. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.08.035.
31. X. Feng, X. Meng, J. Zhao, M. Miao, L. Shi, S. Zhang, J. Fang
Cellulose, 2015, **22**, 1763. DOI: 10.1007/s10570-015-0617-z.
32. X. Song, S. Yang, X. Liu, M. Wu, Y. Li, S. Wang
Preprints, 2018, 2018070179. DOI: 10.20944/preprints201807.0179.v1.
33. H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto, A. Isogai
Biomacromolecules, 2009, **10**, 162. DOI: 10.1021/bm801065u.

English 

Nanocomposites of Cellulose with Up-Conversion Phosphors for Photonics: Synthesis, Structure, Optical Properties*

Pavel P. Fedorov

Professor,
Prokhorov General Physics Institute, RAS
38 Vavilov Str., Mocsow, 119991, Russia
ppfedorov@yandex.ru

Anna A. Luginina

Prokhorov General Physics Institute, RAS
38 Vavilov Str., Mocsow, 119991, Russia
annaluginina@mail.ru

Sergey V. Kuznetsov

Prokhorov General Physics Institute, RAS
38 Vavilov Str., Mocsow, 119991, Russia
kouznetzovsv@gmail.com

Abstract

The luminescent hydrophobic composite films based on nanocellulose matrix with up-conversion $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ or $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ particles have been synthesized and studied by X-ray diffraction, electron microscopy and optical spectroscopy techniques. The size distributions of cellulose nanoparticles in homogeneous aqueous dispersions of cellulose nanocrystals (CNC), cellulose nanofibrils (CNF) and TEMPO-oxidized nanocellulose (TOCN) were determined. Flexible, durable, translucent composite films were obtained by molding from the said CNC/CNF or TOCN suspensions and up-conversion particles. Optical transmission, spectral-luminescent properties, surface morphology, degree of polymerization, structure and crystallinity index of nanocellulose, surface hydrophobization conditions of the said CNC/CNF or TOCN composite films have been determined. The manufactured up-conversion hydrophobic composite films can be utilized as potential photonics materials (in particular, materials for the visualization of near-infrared laser radiation), as luminescent labels, luminescent detectors, etc.

Keywords: nanocrystals, nanofibrills, cellulose, TEMPO-oxidation, nanocomposites, Ho^{3+} , up-conversion luminescence films, surface modification.

* The work was financially supported by RFBR (project 16-29-11784).

Images & Tables

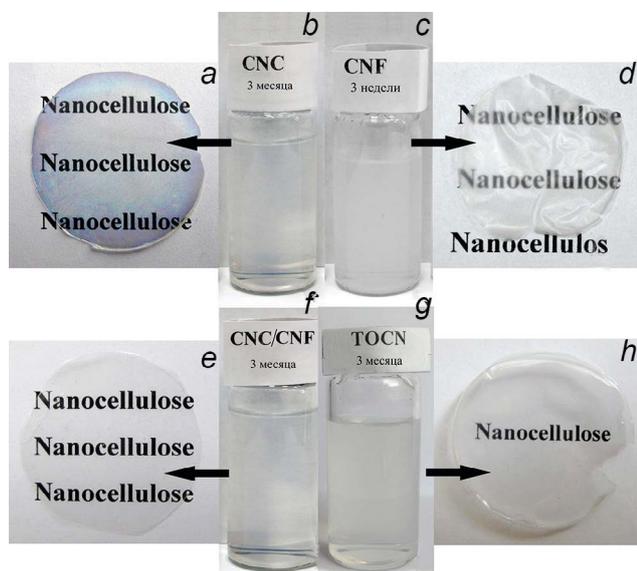


Fig. 1. Photos of: a – CNC film, b – CNC 2.10 wt% dispersion, c – CNC 0.94 wt% dispersion, d – CNF film, e – CNC/CNF film, f – CNC/CNF 1.67 wt% dispersion, g – TOCN 2.3 wt% dispersion, h – TOCN film.

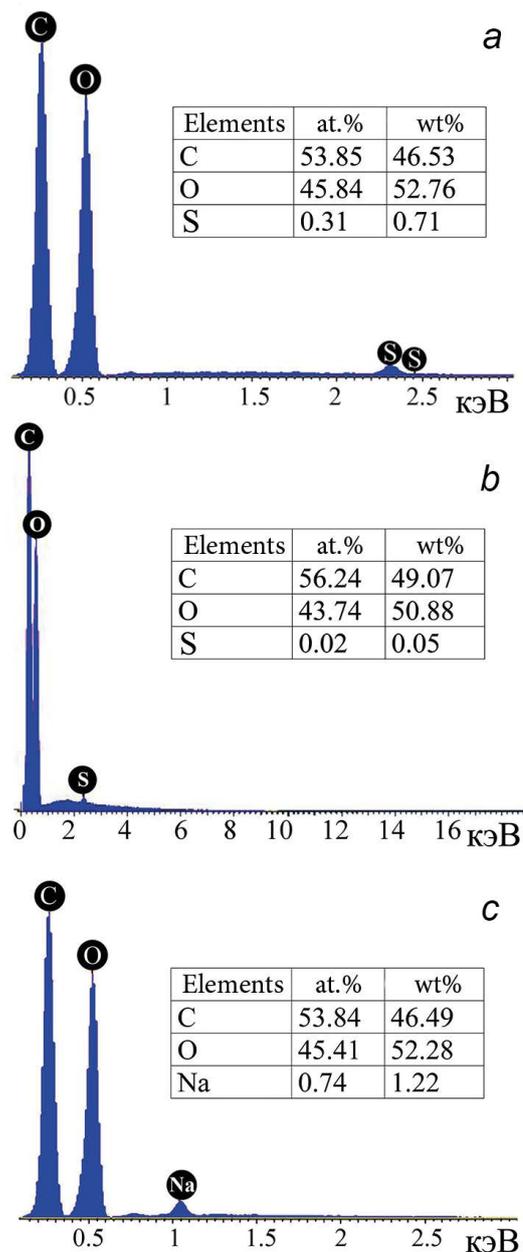


Fig. 2. EDX spectra of films: a – CNC; b – CNF; c – TOCN.

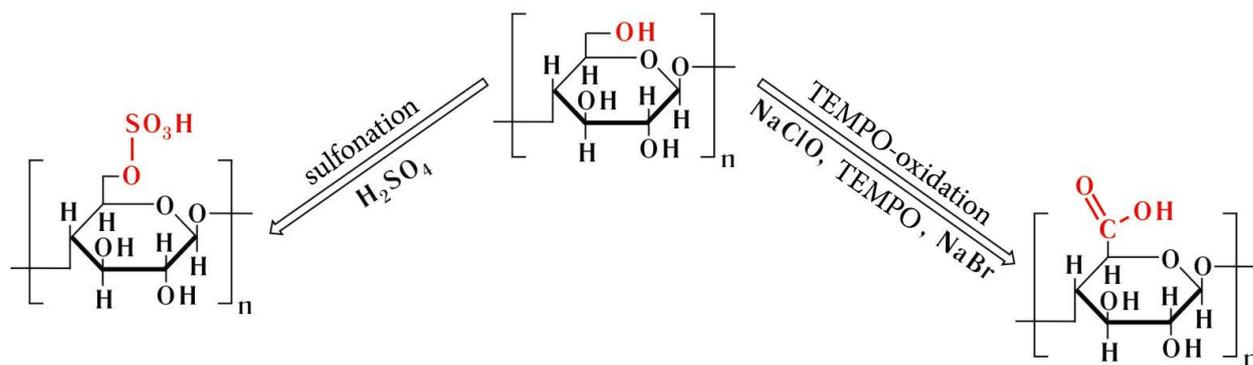


Fig. 3. Modification methods imparting ionic charges to nanocellulose surface.

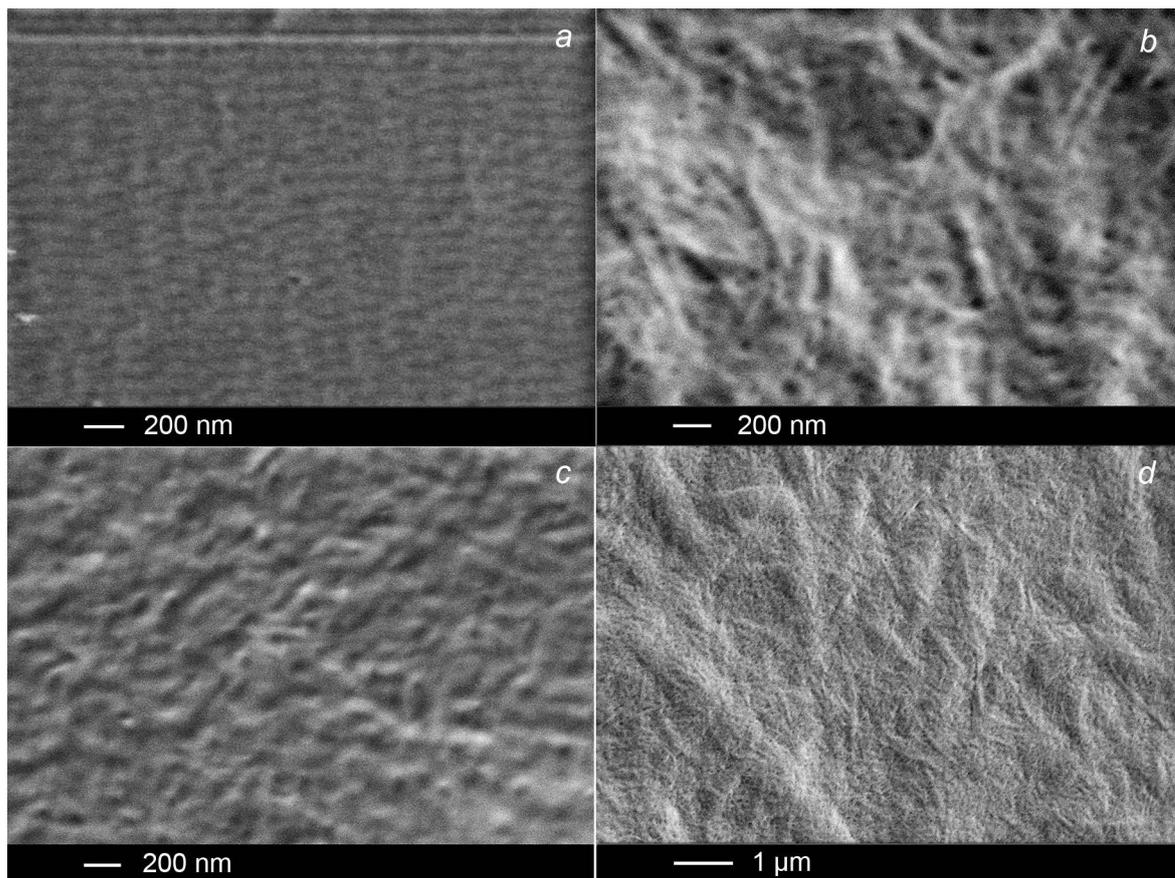


Fig. 4. SEM images of films: a - CNC, b - CNF, c - TOCN, d - CNC/CNF.

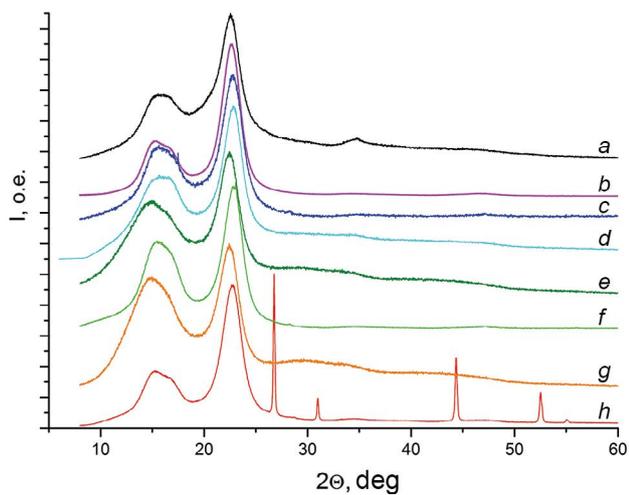


Fig. 5. XRD data: a - GPC; b - CNC; c - CNF; d - CNC/CNF; e - CNC/CNF-ACR; f - TOCN; g - TOCN-ACD; h - CNC:1.6 wt%Ho.

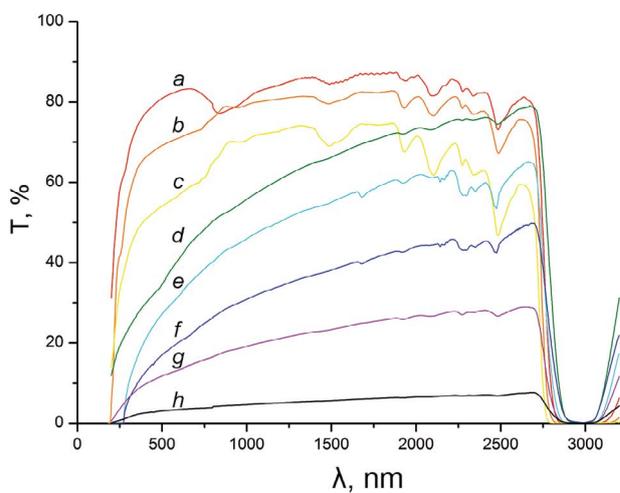


Fig. 6. Transmission spectra of films: a - CNC; b - TOCN; c - CNC/CNF = 1/1; d - CNF; e - CNC:5.4wt%Ho-ACR; f - CNC/CNF:8.4wt%Ho-ACR; g - CNC:5.4wt%Ho; h - CNC/CNF:8.4wt%Ho.

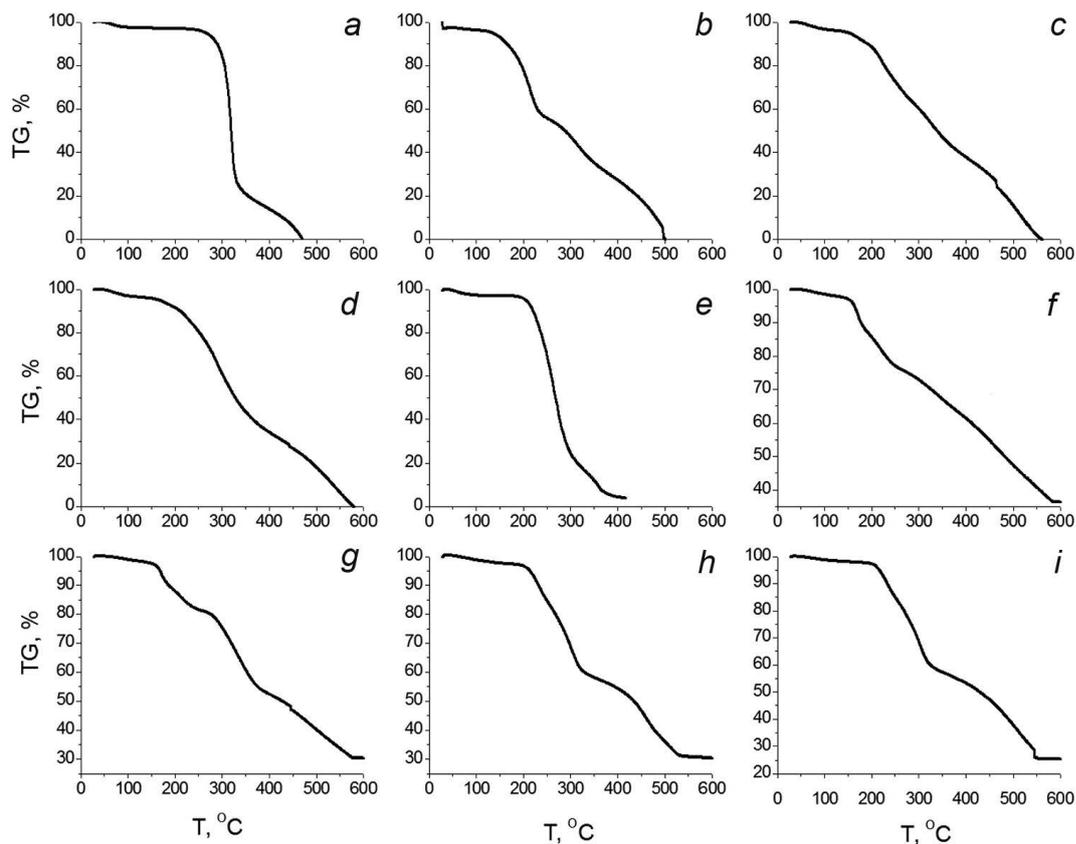


Fig. 7. TG curves for films: a – PC, b – CNC, c – CNF, d – CNC/CNF (1:1), e – TOCN, f – CNC:3.9wt%Ho, g – CNC:3.9wt%Ho-ACR, h – TOCN:4.7wt%Ho, i – TOCN:3.2wt%Ho-ACD. Experimental conditions were: air atmosphere, 5°C/min heating rate.

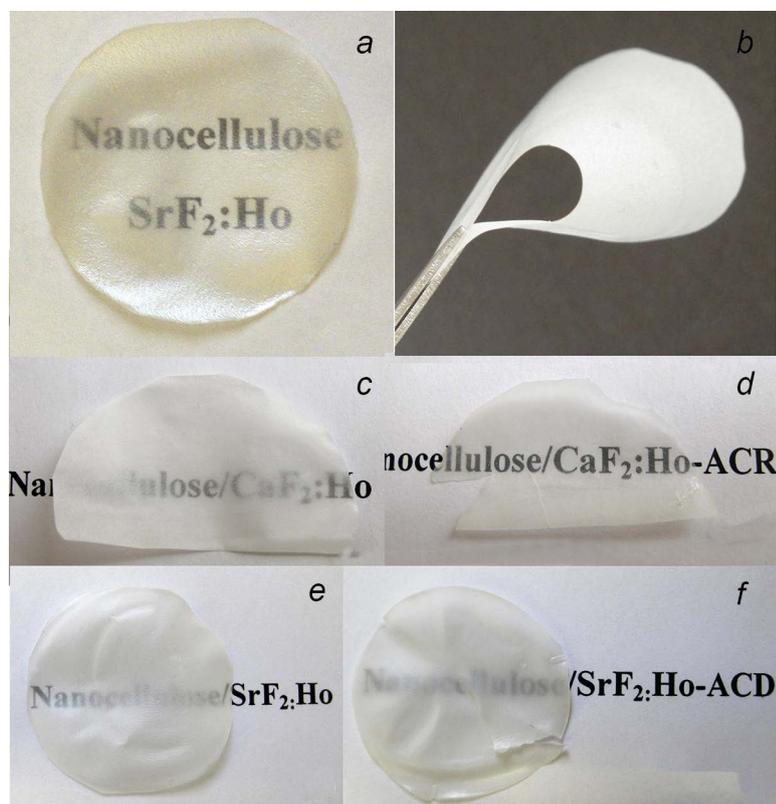


Fig. 8. Photographs of films: a – CNC:5.4wt%Ho; b, c – CNC/CNF:8.4wt%Ho, d – CNC/CNF:8.4wt%Ho-ACR; e – TOCN:6.6wt%Ho; f – TOCN:6.6wt%Ho-ACD.

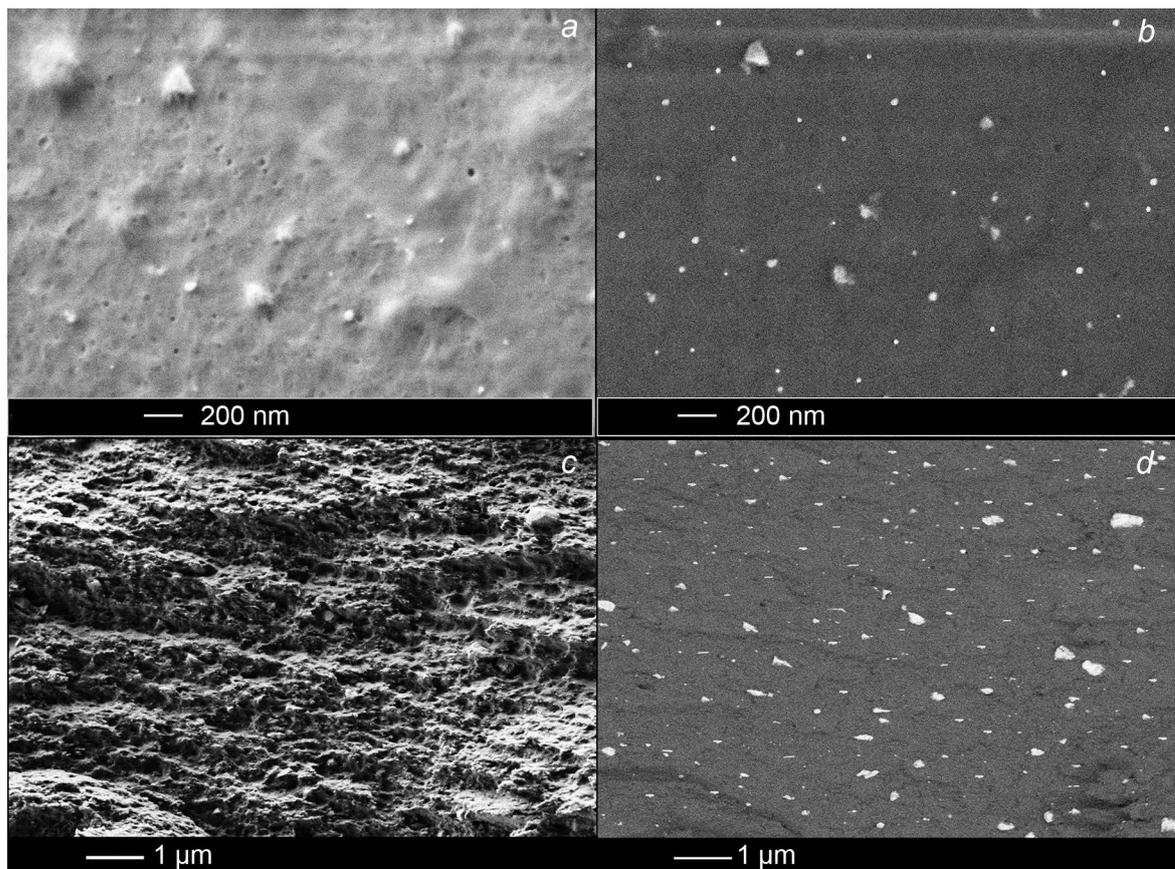


Fig. 9. SEM images of film CNC (5.4 wt.% Ho): a, c – in topographic contrast; b, d – in Z-contrast; c, d – cross section of the film.

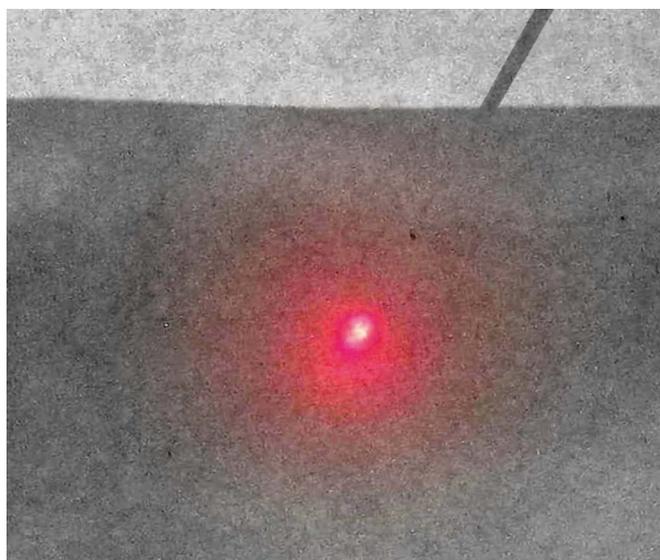


Fig. 10. IR-visualization of a composite CNC:5.4wt%Ho (54.5 wt% $Sr_{0.92}Ho_{0.08}F_{2.08}$).

References

1. E. Kontturi, P. Laaksonen, M.B. Linder, Nonappa, A.H. Gröschel, O.J. Rojas, O. Ikkala *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1703779. DOI: 10.1002/adma.201703779.
2. T. Abitbol, A. Rivkin, Y. Cao, Y. Nevo, E. Abraham, T. Ben-Shalom, S. Lapidot, O. Shoseyov *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2016, **39**, 76. DOI: 10.1016/j.copbio.2016.01.002.
3. H. Jiang, D. Zhou, D. Qu, G. Chu, W. Xu, H. Song, Y. Xu *RSC Advances*, 2016, **6**, 76231. DOI: 10.1039/C6RA13894B.
4. B. Xue, Z. Zhang, Y. Sun, J. Wang, H. Jiang, M. Du, C. Chi, X. Li *Carbohydr. Polym.*, 2018, **186**, 176. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.12.088.
5. A.B. Seabra, J.S. Bernardes, W.J. Fávaro, A.J. Paula, N. Durán *Carbohydr. Polym.*, 2018, **181**, 514. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.12.014.
6. J. Yang, J. Li *Carbohydr. Polym.*, 2018, **181**, 264. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.10.067.

7. X. Du, Z. Zhang, W. Liu, Y. Deng
Nano Energy, 2017, **35**, 299. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.04.001.
8. A.T. Vicente, A. Araujo, M.J. Mendes, D. Nunes, M.J. Oliveira, O. Sanchez-Sobrado, M.P. Ferreira, H. Aguas, E. Fortunato, R. Martins
J. Mater. Chem. C, 2018, **6**, 3143. DOI: 10.1039/C7TC05271E.
9. Y. Habibi
Chem. Soc. Rev., 2014, **43**, 1519. DOI: 10.1039/c3cs60204d.
10. M. Jonoobil, R. Oladi, Y. Davoudpour, K. Oksman, A. Dufresne, Y. Hamzeh, R. Davoodi
Cellulose, 2015, **22**, 935. DOI: 10.1007/s10570-015-0551-0.
11. S. Mondal
Carbohydr. Polym., 2017, **163**, 301.
12. B. Thomas, M.C. Raj, K.B. Athira, M.H. Rubiyah, J. Joy, A. Moores, G.L. Drisko, C. Sanchez
Chem. Rev., 2018, **118**, 11575. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00627.
13. H. Kargarzadeh, M. Mariano, D. Gopakumar, I. Ahmad, S. Thomas, A. Dufresne, J. Huang, N. Lin
Cellulose, 2018, **25**, 2151. DOI: 10.1007/s10570-018-1723-5.
14. O.V. Surov, M.I. Voronova, A.G. Zakharov
Russ. Chem. Rev., 2017, **86**, 907. DOI: 10.1070/RCR4745.
15. S. Montanari, M. Roumani, L. Heux, M.R. Vigno
Macromolecules, 2005, **38**, 1665. DOI: 10.1021/ma048396c.
16. C. Fraschini, G. Chauve, J. Bouchard
Cellulose, 2017, **24**, 2775. DOI: 10.1007/s10570-017-1319-5.
17. T.D. Nguyen, W.Y. Hamad, M.J. MacLachlan
Adv. Opt. Mater., 2017, **5**, 1600514. DOI: 10.1002/adom.201600514.
18. M. Haase, H. Schäfer
Angew Chem Int Ed., 2011, **50**(26), 5808. DOI: 10.1002/anie.201005159.
19. P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko
J. Fluor. Chem., 2011, **132**, 1012. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.06.025.
20. F. Auzel
Chem. Rev., 2004, **104**, 139. DOI: 10.1021/cr020357g.
21. M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, E. Coetsee
Opt. Mat., 2015, **42**, 204. DOI: 10.1016/j.optmat.2015.01.011.
22. P.P. Fedorov, A.A. Luginina, A.I. Popov
J. Fluor. Chem., 2015, **172**, 22. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2015.01.009.
23. Y.A. Rozhnova, S.V. Kuznetsov, A.A. Luginina, V.V. Voronov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, R.P. Ermakov, V.A. Usachev, N.E. Kononenko, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, P.P. Fedorov
Mater. Chem. Phys., 2016, **172**, 150. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.055.
24. A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, A.N. Chabushkin, S.N. Ushakov, P.P. Fedorov
J. Lumin., 2015, **167**, 120. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.06.01.
25. Y.A. Rozhnova, A.A. Luginina, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova
Mater. Chem. Phys., 2014, **148**(1-2), 201. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.07.032.
26. A.M. Pak, J.A. Ermakova, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, V.V. Voronov
J. Fluor. Chem., 2017, **194**, 16. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2016.12.002.
27. S. Kuznetsov, Y. Ermakova, V. Voronov, P. Fedorov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, A. Turshatov
J. Mater. Chem. C, 2018, **6**, 598. DOI: 10.1039/c7tc04913g.
28. A.A. Lyapin, S.V. Kuznetsov, P.A. Ryabochkina, A.P. Merculov, M.V. Chernov, Y.A. Ermakova, A.A. Luginina, P.P. Fedorov
Laser Phys. Lett., 2017, **14**, 076003. DOI: 10.1088/1612-202x/aa7418.
29. P.P. Fedorov, A.A. Luginina, Y.A. Rozhnova, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, O.V. Uvarov, A.A. Pynenkov, K.N. Nishchev
J. Fluor. Chem., 2017, **194**, 8. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2016.12.003.
30. S. Nam, A.D. French, B.D. Condon, M. Concha
Carbohydr. Polym., 2016, **135**, 1. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.08.035.
31. X. Feng, X. Meng, J. Zhao, M. Miao, L. Shi, S. Zhang, J. Fang
Cellulose, 2015, **22**, 1763. DOI: 10.1007/s10570-015-0617-z.
32. X. Song, S. Yang, X. Liu, M. Wu, Y. Li, S. Wang
Preprints, 2018, 2018070179. DOI: 10.20944/preprints201807.0179.v1.
33. H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto, A. Isogai
Biomacromolecules, 2009, **10**, 162. DOI: 10.1021/bm801065u.

Нанопатч-антенны как эволюция оптических антенн*

А.В. Грициенко, С.П. Елисеев, Н.С. Курочкин, А.Г. Витухновский

В представленной статье рассмотрены антенны от радиоволнового до оптического диапазонов. Приведены основные характеристики антенн, определяющих их работу. Выделен класс нанопатч-антенн (НПА) видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Преимуществом нанопатч-антенн является хорошая направленность излучения антенны и значительная величина фактора Парселла ($>10^2-10^3$), при этом технология создания данных антенн достаточно проста.

Также в статье сделан обзор различных видов источников излучения фотонов в НПА, среди которых можно выделить молекулярные комплексы, квантовые точки и центры окраски в алмазах. На основе нанопатч-антенн с квантовыми точками и центрами окраски в наноалмазах можно создавать источники одиночных фотонов с пикосекундными временами излучения. Проанализированы характеристики НПА в зависимости от формы плазмонных наночастиц.

Ключевые слова: фактор Парселла, нанопатч-антенна, плазмонный резонанс, время-разрешенная спектроскопия, радиационная эффективность.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 18-02-00811 и 16-29-11805).

Введение

На сегодняшний день антенны широко распространены практически во всех областях современной техники, начиная от космических исследований, спутниковой и мобильной связи и заканчивая элементами беспроводных наушников и системами радиочастотной идентификации. Антенна – это устройство, способное принимать электромагнитные волны, распространяющиеся в пространстве, и наводить электрические токи в металлических проводниках. Антенна может работать в качестве передающего и принимающего устройства. Наиболее известны антенны радиоволнового диапазона, которые используются в телекоммуникациях. Первая антенна была сконструирована Генрихом Герцем в 1888 году в экспериментах, доказывающих существование электромагнитных волн.

Отрезок провода может являться простейшей антенной (рис. 1), в которой под действием внешней электрической волны наводится разность потенци-

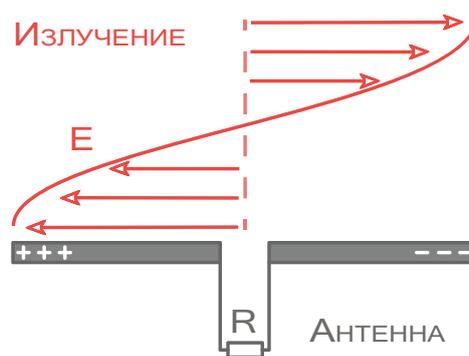


Рис. 1. Схематическое изображение дипольной радиоантенны и ЭМ-поля.

алов. Существуют разнообразные типы антенн: для космических исследований используются антенны с размерами, достигающими сотен и тысяч метров. Например, антенна LIGO в Хэнфорде для регистрации гравитационных волн имеет размеры около девяти километров [1].



ГРИЦИЕНКО
Александр Владимирович
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН



ЕЛИСЕЕВ
Станислав Петрович
Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)



КУРОЧКИН
Никита Сергеевич
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)



ВИТУХНОВСКИЙ
Алексей Григорьевич
профессор,
Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)

Эволюция антенн: от «радио» к «нано»

В процессе своего развития человечество оперирует всё большими объемами информации, которые необходимо передавать. В связи с этим появляется потребность в работе высокочастотных устройств, для которых нужны антенны соответствующего диапазона, так как они позволяют передавать большие объемы энергии и информации. В радиоволновом и микроволновом диапазонах волн широко используются антенны различных конструкций для управления электромагнитными полями в субволновом масштабе. Из теории антенн [2] известно, что структурные элементы антенны масштабируются пропорционально длине волны излучения. Например, полуволновая антенна имеет длину $L = \lambda_p/2$. Это правило не работает для оптических антенн вследствие резонансного поведения электронной плазмы в металле на оптических частотах [3]. Характерный размер оптической антенны зависит от плазменной частоты металла: $\omega_p = \sqrt{4\pi ne^2/m_e}$, где $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$. Структурные элементы в оптических антеннах масштабируются пропорционально эффективной длине волны:

$$\lambda_{eff} = A + B\lambda/\lambda_p,$$

где A и B – геометрические параметры антенны, а λ – рабочая длина волны передаваемого сигнала. Элементы оптической полуволновой антенны согласуются с $\lambda_{eff}/2$. Рабочая длина волны может в несколько раз отличаться от эффективной длины волны в металлических антеннах.

В радиочастотном диапазоне для эффективной передачи сигнала согласуют импедансы излучающей системы и линии передач [4, 5]. Проблема согласования импедансов при проектировании оптических антенн также имеет большое значение: необходимо оптимизировать передачу энергии между локализованным

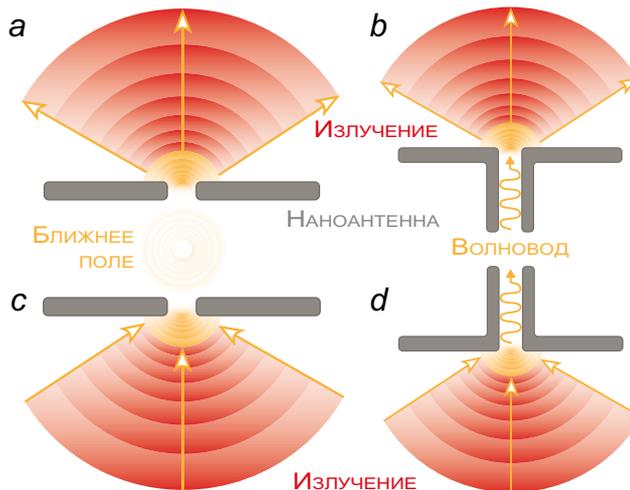


Рис. 2. Различные схемы применения оптических антенн: а – энергия ближнего поля преобразуется в ЭМ-излучение и с – обратное преобразование; б – волноводная мода преобразуется в ЭМ-излучение и д – ЭМ-излучение преобразуется антенной в волновую моду.

источником/приемником и свободным излучением. В качестве оптической антенны, как правило, применяют излучатели в виде атомов, молекул, квантовых точек, центров окраски в алмазах. В подобных оптических антеннах длину волны излучения эмиттеров необходимо согласовывать с резонансной длиной волны антенны.

Идею работы оптической наноантенны можно описать следующим образом (рис. 2): излучающая наноантенна преобразует энергию локализованного (ближнего) поля в энергию излучения в дальнем поле, и обратно – энергию внешнего излучения в локализованное поле.

Оптические антенны. Основные характеристики антенн

Апертура антенны

Одной из основных характеристик антенны, определяющих ее работу, является эффективность взаимодействия антенны с излучением, которая характеризуется сечением взаимодействия или апертурой. Апертура определяет эффективную площадь взаимодействия внешнего излучения с антенной и может быть определена как [2]:

$$\sigma_A(\theta, \phi, \vec{n}_{pol}) = P_{abs}/I, \tag{1}$$

где P_{abs} – мощность, поглощаемая антенной, I – интенсивность поля \vec{E} , падающего под углом (θ, ϕ) к нормали поверхности антенны. Направление поляризации поля – \vec{n}_{pol} .

Антенна увеличивает плотность оптической энергии падающего на антенну излучения, таким образом, увеличивается эффективность регистрации приемником внешнего излучения. Для антенн (при-

емников) с размерами меньше длины волны регистрируемого излучения поглощаемая мощность в (1) определяется как:

$$P_{abs} = (\omega/2) \text{Im}\{\vec{p} \cdot \vec{E}\}^2, \quad (2)$$

где \vec{p} – дипольный момент поглощения, \vec{E} – локализованное на детекторе поле. Обозначив поле в отсутствии антенны \vec{E}_0 , можно представить апертуру антенны (1) в виде [7]:

$$\sigma_A = \sigma_A^0 |\vec{n}_p \cdot \vec{E}|^2 / |\vec{n}_p \cdot \vec{E}_0|^2, \quad (3)$$

где σ_A^0 – сечение поглощения в отсутствии антенны, \vec{n}_p – единичный вектор, направленный вдоль поляризации поглощающего диполя p . Из выражения (3) видно, что увеличение поглощения определяется величиной локального усиления поля $\delta = |\vec{E}|/|\vec{E}_0|$. В ряде экспериментальных работ было получено увеличение сечения поглощения в $10^4 - 10^6$ раз [3, 6, 9].

Направленность излучения

Одной из основных характеристик любой антенны, и наноантенны в частности, является ее диаграмма направленности. Направленность показывает способность наноантенны концентрировать излучаемую энергию в определенном направлении и в сферической системе координат (θ, ϕ) формально совпадает с распределением вектора Умова – Пойнтинга (диаграмма направленности по интенсивности) в дальней зоне излучения ($\lambda \ll r$).

Эффективность передачи сигнала может быть улучшена за счет эффективной направленности излучения $(D(\theta, \phi))$ в сторону приемника. Ориентация излучения характеризуется следующей зависимостью [2, 4]:

$$D(\theta, \phi) = \frac{4\pi}{P_{rad}} p(\theta, \phi), \quad (4)$$

где P_{rad} – суммарная мощность, излучаемая системой в дальней зоне. P_{rad} равна интегралу углового рас-

пределения излучаемой мощности $p(\theta, \phi)$ по замкнутой поверхности $\int p(\theta, \phi) d\Omega$. Здесь интегрирование ведется по элементу телесного угла $d\Omega$. Коэффициент направленности $D(\theta, \phi)$ показывает, во сколько раз должна быть увеличена излучаемая мощность при неизменном модуле вектора Пойнтинга в точке наблюдения, если заменить направленную антенну на абсолютно изотропную. К примеру, величина направленности изотропного источника равна 1, а направленность диполя равна 1.5 [3].

Радиационная эффективность

Общий механизм работы передающей антенны проиллюстрирован на рис. 3. Генерация излучения осуществляется источником излучения, поле которого усиливается антенной, передается в дальнее поле и затем регистрируется приемником. Источник и приемник представлены в виде передающего \vec{p}_1 и принимающего \vec{p}_2 диполей. Антенна требуется для повышения эффективности передачи излучения от источника (передатчика) к приемнику.

Эффективность передачи энергии на заданной частоте в дальнее поле характеризует радиационная эффективность [2, 7, 9, 10]:

$$\epsilon_{rad} = \frac{P_{rad}}{P} = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{loss}}, \quad (5)$$

где P – суммарная подведенная к антенне мощность, P_{rad} – излучаемая мощность, а P_{loss} – мощность потерь в антенне, например, за счет поглощения в антенне.

Потери могут иметь место не только в антенне, но и в излучателе. Для характеристики этого процесса вводят коэффициент, называемый внутренней радиационной эффективностью μ_{rad}^0 , также в литературе встречаются термины квантовая эффективность (quantum efficiency, QE) или квантовый выход (quantum yield, QY) излучателя [3, 10]:

$$\mu_{rad}^0 = \frac{P_{rad}^0}{P_{rad}^0 + P_{los}^0}, \quad (6)$$

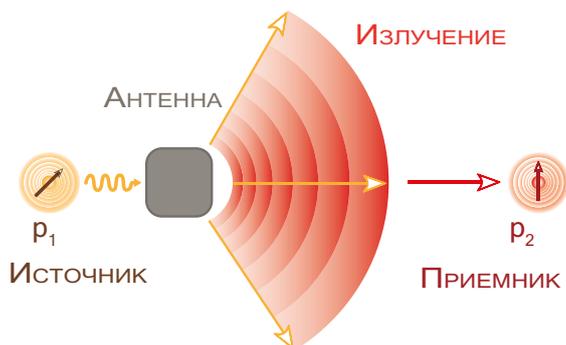


Рис. 3. Общий принцип работы передающей антенны: передача сигнала от источника (передатчика) к приемнику. В качестве передатчика выступает диполь \vec{p}_1 , приемника – диполь \vec{p}_2 .

где индекс «0» характеризует излучатель в отсутствие антенны.

В результате полную радиационную эффективность можно представить в следующем виде:

$$\varepsilon_{rad} = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{loss} + (1 - \mu_{rad}^0) P_{rad}^0 / \mu_{rad}^0}, \quad (7)$$

Из этого соотношения следует, что в отсутствие потерь в излучателе ($\mu_{rad}^0 = 1$) оптическая антенна может только уменьшать эффективность излучения. Тем не менее, скорость эмиссии излучателя при этом может увеличиваться. Для излучателей с малыми значениями внутренней радиационной эффективности антенна может существенно увеличить полную радиационную эффективность излучения.

Плазмонный резонанс

Одной из особенностей оптических наноантенн является необходимость собирать излучение в пространственную область субмикронных размеров (порядка 10 нм). Для этих целей может быть использован эффект формирования коллективных колебаний свободных электронов (плазмонов) в металлических наночастицах. Далее будут рассмотрены основные свойства плазмонных резонансов в металлических структурах.

Поверхностные и локализованные плазмоны

Под действием внешнего электромагнитного излучения на границе металла и диэлектрика могут формироваться гибридные квазичастицы – плазмон-поляритоны (поверхностные плазмоны) [11], которые описывают колебания электромагнитной волны на границе диэлектрика и металлической поверхности, как представлено на рис. 4.

При падении ЭМ-волны на металлическую наночастицу с характерным размером меньше длины волны и совпадении частоты внешнего излучения с плазмонной частотой данной частицы внутри нее

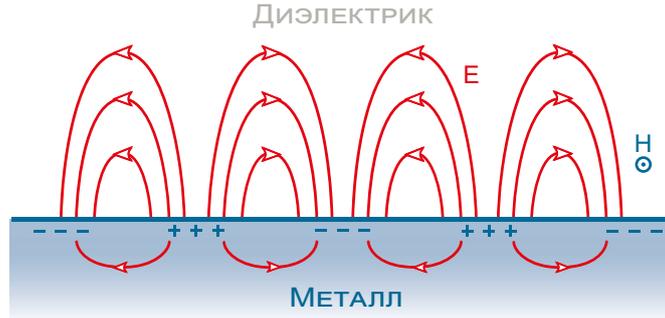


Рис. 4. Электромагнитное поле поверхностного плазмона.

могут возбуждаться локализованные плазмонные колебания. Закон дисперсии данных колебаний зависит от формы и материала наночастицы. Для простейшего случая сферической наночастицы плазмонная частота равна $\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{3}$, где ω_p – плазмонная частота металла. Данная частота носит название частоты Ми [12].

Возбужденные локализованные плазмоны, обладающие переменным дипольным моментом, в свою очередь излучают электромагнитную волну, формирующую рассеянное излучение. Вследствие превращения части энергии колебаний в тепло, также имеет место частичное поглощение ЭМ-волны внутри металла.

Сечение экстинкции

Процессы взаимодействия ЭМ-излучения с плазмонными объектами характеризуются сечением поглощения (σ_{abs}) и рассеяния (σ_{sca}) излучения на наночастицах. Суммарная эффективность этих процессов определяет сечение экстинкции: $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca}$.

Сечение i -го процесса (поглощение, рассеяние и экстинкция) может быть представлено в виде: $\sigma_i = P_i / I_0$, где P_i – мощность, связанная с конкретным процессом, I_0 – интенсивность падающего излучения. Для поглощения внутри наночастицы $\sigma_{abs} = 1/I_0 \int_V Q dV$, где Q – мощность потерь в единице объема, а интегрирование ведется по объему частицы V . Для сечения рассеяния $\sigma_{sca} = 1/I_0 \int_{\partial V} \vec{n} \cdot \vec{P}_{sca} dS$, где \vec{P}_{sca} – вектор Пойтинга рассеянного на частице излучения, интегрирование ведется по замкнутой поверхности ∂V , окружающей частицу.

Выражение для сечения экстинкции сферической частицы в теории Ми равно [13]:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi c^2}{\varepsilon_m \omega^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) Re\{a_n + b_n\}, \quad (8)$$

где a_n, b_n – коэффициенты Ми, зависящие от диэлектрической проницаемости наночастицы $\varepsilon_s(\omega)$ и диэлектрической проницаемости окружающей среды ε_m , волнового вектора падающего излучения $k = \sqrt{\varepsilon_m} \omega / c$ и размера наносферы r_s , ω – частота падающего излучения в вакууме.

Эффективность люминесценции

Оптические наноантенны на основе плазмонных наночастиц позволяют концентрировать энергию ЭМ-волны в объеме с характерными размерами порядка 10 нм, в результате чего увеличивается плотность электромагнитной энергии и напряженность ЭМ-поля в малом объеме. Увеличение напряженности поля в локальном объеме характеризуется фактором усиления напряженности поля $\delta = |\vec{E}|/|\vec{E}_0|$. Согласно формуле (3) увеличение сечения пропорционально квадрату фактора усиления напряженности поля.

Плазмонные частицы выполняют функцию антенны, концентрирующей ЭМ-энергию и повышающую напряженность поля вблизи излучателя. Это приводит к увеличению вероятности спонтанного излучения эмиттера и может повышать интенсивность, а также регулировать направленность точечного излучателя. Данный эффект характеризуется фактором усиления люминесценции [9, 14]:

$$EF = \frac{I}{I_0}, \tag{9}$$

где I и I_0 – интенсивности излучения эмиттера в антенне и без нее. В различных работах по исследованию оптических наноантенн величину (9) нормируют по геометрическому фактору, исходя из геометрии антенны и ее возбуждения.

Фактор Парселла для одномодового резонатора

Излучательные свойства эмиттера могут меняться в зависимости от его окружения. Излучатель имеет собственный спектр разрешенных энергетических состояний. В случае отсутствия окружающей среды все квантовые состояния являются стационарными, а возбужденный излучатель, перешедший в одно из таких состояний, может оставаться в нем бесконечно долго. Однако в действительности квантовый излучатель в возбужденном состоянии характеризуется конечным (малым) временем жизни за счет взаимодействия с окружающей средой. В случае расположения излучателя в вакууме (свободное пространство) взаимодействие с ним приводит

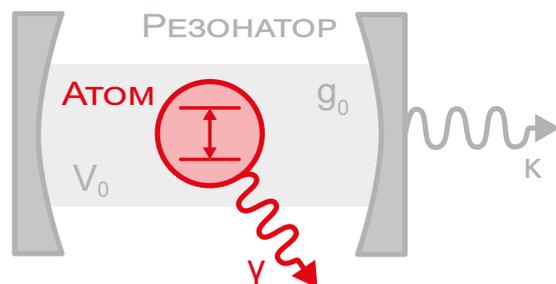


Рис. 5. Модель атома (двухуровневая система) в полости резонатора с модовым объемом V_0 .

к спонтанному переходу возбужденного излучателя в низшее допустимое энергетическое состояние с испусканием фотона.

Рассмотрим атом в виде двухуровневой системы (рис. 5). Поместим атом в некоторый резонатор с модовым объемом V_0 (объем, приходящийся на одно состояние в пространстве). Будем считать, что существует только одна мода резонатора, близкая к частоте излучения атома. В резонаторе могут быть и другие моды, но мы пренебрежем взаимодействием атома с ними, поскольку предполагается, что данные моды далеки от резонанса. Заметим также, что полость резонатора (рис. 5) ограничена вогнутыми, а не плоскими зеркалами. В случае плоских зеркал внеосевые фотоны, испущенные атомом, не смогут повторно взаимодействовать с атомом.

Частоты переходов в атоме определяются его внутренней структурой и в рассматриваемом случае остаются неизменными. В резонансе взаимодействие системы «атом – резонатор» определяется следующими тремя параметрами: κ – скорость излучения фотонов резонатором, γ – скорость нерезонансного распада возбужденного состояния атома и g_0 – параметр связи «атом – фотон» в резонаторе. В данном случае мы будем рассматривать слабую связь, для которой $g_0 \ll \gamma, \kappa$. В приближении слабой связи взаимодействие «атом – фотон» медленнее, чем необратимые процессы испускания фотонов из полости резонатора. Рассмотрим случай двухуровневого атома, связанного с одномодовой резонансной полостью в пределе слабой связи. Впервые подобная модель была рассмотрена Э.М. Парселлом в 1946 году, поэтому результирующее изменение эмиссионных свойств атома зачастую называют эффектом Парселла.

Фактор Парселла определяется как отношение скорости спонтанной релаксации излучателя, помещенного в некоторую систему (од-

номодовый резонатор), к скорости спонтанного излучения эмиттера в свободном пространстве [15]:

$$F_p = \frac{\tau_{free}}{\tau_{cav}} = \frac{\gamma_{cav}}{\gamma_{free}}, \quad (10)$$

где $\tau_{free} = 1/\gamma_{free}$, $\tau_{cav} = 1/\gamma_{cav}$ – времена жизни атома в возбужденном состоянии в свободном пространстве и в полости резонатора, выраженные через соответствующие скорости процессов.

В случае резонанса и ориентации дипольного момента перехода вдоль напряженности поля фактор Парселла принимает вид:

$$F_p = \frac{\tau_{free}^R}{\tau_{cav}^R} = \frac{3Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V_0} = \frac{6\pi c^3 Q}{\omega^3 V_0}, \quad (11)$$

где Q – добротность, V_0 – модовый объем резонатора. Фактор Парселла – удобный параметр, характеризующий свойства резонатора. Если фактор Парселла больше единицы, то это указывает на увеличение скорости спонтанного излучения эмиттера в резонаторе. Если фактор Парселла меньше единицы, то это означает, что резонатор уменьшает скорость спонтанного излучения эмиттером.

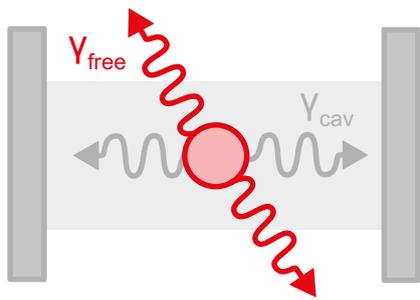


Рис. 6. Атом, согласованный с модами плоского резонатора, может излучать как в свободное пространство, так и в моду резонатора.

Последнее выражение (11) показывает, что для больших значений фактора Парселла необходима высокая добротность резонатора с малым модовым объемом. Более того, необходимо улучшать согласование между модами резонатора и атомными переходами: ориентация излучающего диполя должна быть как можно более сонаправленной с поляризацией напряженности поля

резонатора соответствующей моды. Увеличение скорости эмиссии в резонаторе связано с относительно большой функцией плотности состояний на частоте моды в резонаторе. Уменьшение скорости излучения атома может быть обусловлено отсутствием резонанса между излучением атома и модами резонатора (нерезонансный случай). Также можно отметить, что для оптических плазмонных нанополостей характерны малые модовые объемы, но не высокая добротность (~10–20) [9].

Различные типы оптических нанополостей

Одномерные и димерные нанополости

Исторически простейшая нанополость состоит из одиночной металлической наночастицы. Так в работах Весселя (John Wessel, «Surface-Enhanced Optical Microscopy», 1985) была показана возможность использования металлической наночастицы в качестве нанополости в субдифракционной микроскопии. Дальнейшее развитие этого направления привело к появлению димерных и многомерных нанополостей. Среди простейших димерных нанополостей можно выделить антенны, состоящие из пары близко расположенных сферических наночастиц, нанородов (цилиндры), треугольных наночастиц (антенна «галстук-бабочка», рис. 7). Основной принцип данных нанополостей заключается в локализации электрического поля в зазоре между наночастицами. Определенный режим работы нанополости определяется ее резонансными свойствами, которые зависят от материала частиц, их формы и размера. Также определяющее значение для димерных нанополостей играет ширина зазора между наночастицами. Особо можно выделить нанополости на основе двухстержневых и треугольных наночастиц. Преимущество данного типа нанополостей заключается в сильной локализации

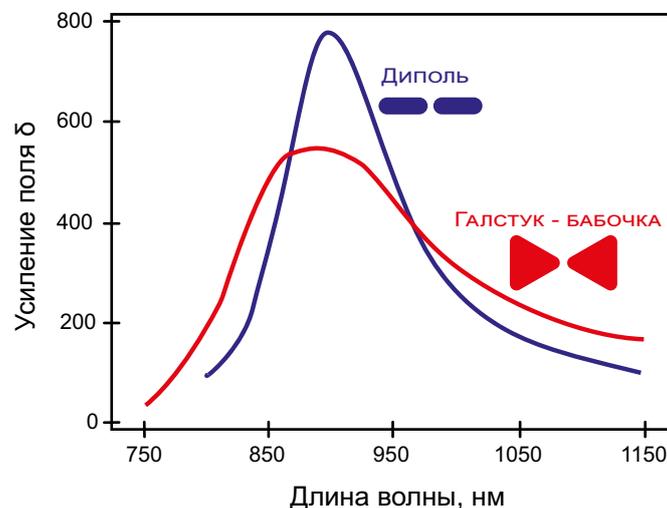


Рис. 7. Сравнение нанополости «галстук-бабочка» с дипольной нанополостью по величине усиления поля δ в зазоре между наночастицами [18].

ЭМ-поля в зазоре ($\delta > 10^2$). К явным недостаткам таких антенн следует отнести необходимость точного контроля величины зазора (< 10 нм) между наночастицами, что является сложной задачей [16].

Величина зазора антенны регулируется методом электронно-лучевой или ионно-лучевой литографии. Также существенным недостатком металлических нанопатч-антенн является большая величина потерь энергии в связи с нерадиационными процессами, то есть эти антенны обладают низкой радиационной эффективностью.

Наряду с металлическими нанопатч-антеннами существуют диэлектрические нанопатч-антенны [18]. Они обладают преимуществом, обусловленным низким уровнем нерадиационных потерь в оптическом диапазоне. Подобные антенны работают на основе создания оптического отклика в диэлектрических и полупроводниковых наночастицах. Резонансный отклик данных нанопатч-антенн формируется за счет создания эффективного резонатора внутри частицы. К недостаткам можно отнести незначительное увеличение скорости спонтанной эмиссии (низкий фактор Парселла).

Важное направление среди оптических нанопатч-антенн занимают нелинейные нанопатч-антенны. Работа подобных нанопатч-антенн основана на нелинейных эффектах [9], имеющих место в нанопатч-антенне, что позволяет менять такие характеристики нанопатч-антенны как: полоса пропускания, направленность излучения. Отличительной особенностью таких антенн является применение материалов с оптическим нелинейным откликом. На основе подобных нанопатч-антенн возможно создание различных устройств нанопатч-фотоники, в частности оптических переключателей [3, 9].

Нанопатч-антенны

В последнее время существует определенный интерес к оптическим антеннам типа нанопатч-антенн (НПА). Нанопатч-антенна представляет из себя

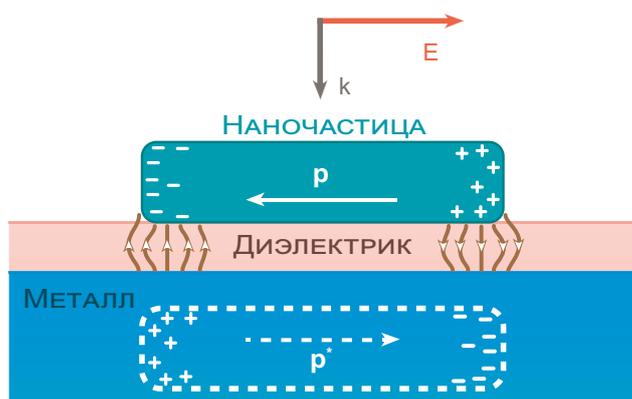


Рис. 8. Схема нанопатч-антенны с распределением полей и электронной плотности в квазидипольном приближении.

структуру, состоящую из плоской металлической поверхности, изолятора и плазмонной наночастицы. Подобные нанопатч-антенны относятся к МИМ-структурам «металл – изолятор – металл» открытого типа.

Под действием внешнего ЭМ-поля в наночастице возникает высокочастотное перераспределение электронной плотности, приводящее к поляризации наночастицы (рис. 8). Колебания электрического заряда в первую очередь локализируются по краям плазмонной наночастицы. Свойства плазмонного колебания определяются материалом и формой наночастицы. Поверхностные плазмоны, сформированные в наночастице, взаимодействуют с колебаниями электронной плотности в плоской поверхности металла. В диэлектрическом зазоре, разделяющий плазмонную наночастицу и плоский металлический слой, происходит локализация ЭМ-поля, максимальная напряженность достигается в областях вблизи вершин наночастицы. Поляризация поля преимущественно носит вертикальный характер (рис. 9). К описанию работы нанопатч-антенны можно применить модель резонатора Фабри – Перо [19, 20], характеризующую моды в зазоре МИМ-структуры.

В отличие от димерных нанопатч-антенн, локализация поля происходит в зазоре между наночастицей и плоской металлической поверхностью. Свойства антенны напрямую зависят от следующих параметров:

- 1) размер, форма и материал наночастицы;
- 2) величина и материал диэлектрического зазора;
- 3) материал и толщина плоского металлического слоя;
- 4) материал излучателя в зазоре резонатора.

Эмиттер в нанопатч-антенне обычно располагается между плазмонной наночастицей и плоской металлической поверхностью, где достигается наибольшее значение напряженности ЭМ-поля [14, 21].

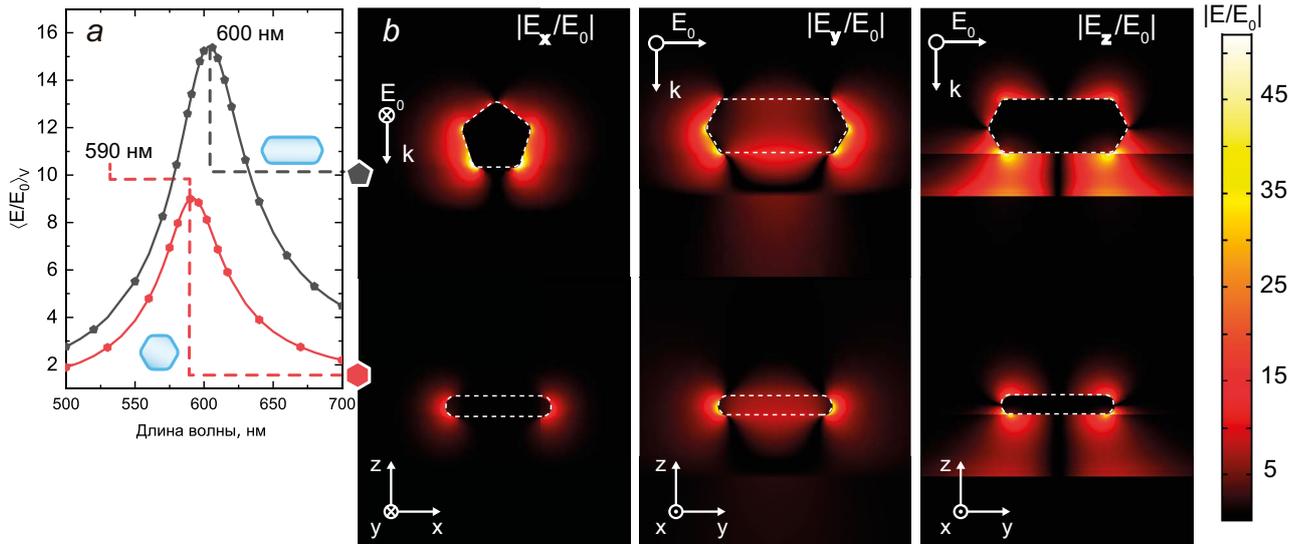


Рис. 9. а – Зависимость усиления поля E/E_0 от длины волны падающего излучения в зазоре НПА для пентагональной и гексагональной наночастицы; б – распределение напряженностей полей (E_x , E_y , E_z) в зазоре НПА для пентагональной и гексагональной наночастицы на длине плазмонного резонанса [21].

Геометрия и материал плазмонной наночастицы

Наиболее востребованным материалом для плазмонных наночастиц является серебро, золото и медь. Это объясняется высокой проводимостью этих материалов, а также тем, что пик плазмонного резонанса для подобных металлов находится в оптическом диапазоне [22].

В видимом диапазоне преимущество имеют серебряные наночастицы вследствие большей величины и меньшей спектральной ширины резонанса. За счет слабого перекрытия энергии межзонных переходов в серебре в области 320 нм с энергией поверхностных плазмонных резонансов возникают резонансы с большей амплитудой и меньшей полушириной, чем в золоте [22, 23]. При работе в ближнем инфракрасном диапазоне более удобно использование золотых наночастиц. Пример спектральных резонансов для золотых и серебряных наночастиц представлен на рис. 10. Также на положение и величину спектрального резонанса влияет форма наночастицы, что также видно на рис. 10 [24].

Для эффективной работы нанопатч-антенны необходимо совпадение длины волны плазмонного резонанса с длиной волны излучения

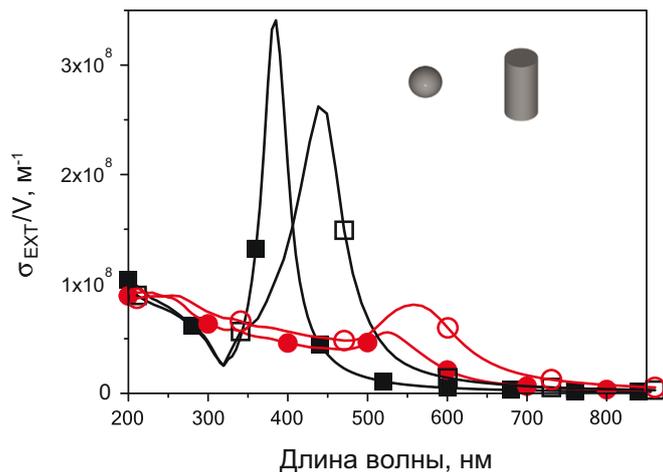


Рис. 10. Сравнение резонансов серебряных и золотых наночастиц. Сечения экстинкции нормированы по объемам наночастиц [22]. Обозначения: черные квадраты – серебряные наночастицы, красные круги – золотые наночастицы; «заполненные» фигуры – сферическая, полые – цилиндрическая форма наночастиц.

эмиттера. В частности известно, что наибольшее значение фактора Парселла достигается при совпадении частоты резонатора и излучателя [25].

В работе [26] было проведено сравнение характеристик нанопатч-антенн для следующих форм серебряных наночастиц: квадратная, треугольная призма, диск и цилиндр (нанород). Было показано, что максимальные значения усиления поля (δ) достигались на краях и вершинах наночастиц. Для треугольной призмы и цилиндра достигаются наибольшие значения усиления поля ($\delta \sim 70-80$).

Наибольшее значение фактора Парселла достигаются для треугольной нанопризмы и нанорода (табл. 1), в то время как максимальная квантовая эффективность получена для диска и квадратной

Таблица 1. Суммарные значения усредненных параметров для разных форм нанопатч-антенн [26]

Форма нанопатч-антенны	Характеристики нанопатч-антенн		
	Фактор Парселла, F_p	Квантовая эффективность, QE	Фактор усиления люминесценции, EF
Треугольная призма	2 596	0.59	12.9
Квадратная призма	1 592	0.71	15.6
Цилиндр	1 722	0.50	10.9
Диск	1 489	0.74	16.2

нанопризмы. Значения фактора усиления люминесценции менялись в порядке убывания для диска, квадратной, треугольной нанопризм и нанорода.

Геометрия наночастиц значительно влияет на рассеяние и эмиссионные свойства нанопатч-антенн. На основании анализа плазмонных мод величины усиления скорости спонтанного излучения, фактора усиления люминесценции и квантовой эффективности для различных наночастиц (квадратная, треугольная призма, диск и нанород) в [26] предложены рекомендации по применению НПА разной геометрии для конкретных приложений. НПА с диском предпочтительна в случае, если необходима высокая квантовая эффективность и радиационное усиление. Треугольные НПА предпочтительны для высокоскоростных оптических приборов, поскольку характеризуются максимальными величинами скорости спонтанной эмиссии (фактор Парселла) [26, 27]. НПА на основе треугольных нанопризм могут быть интересны, в частности, в качестве источников одиночных фотонов, работающих с частотами в терагерцовом диапазоне.

Направленность НПА

Использование плазмонных наночастиц позволяет регулировать направленность излучения от эмиттера. В работе [14] приводится диаграмма направленности излучения НПА с серебряным нанокубом. Показано, что больше 90% излучения из НПА попадает в телесный угол равный 64° , что соответствует числовой апертуре объектива $NA = 0.9$ (рис. 11).

В работе [21] показано, что при фиксированном зазоре между наночастицей и плоской металличе-

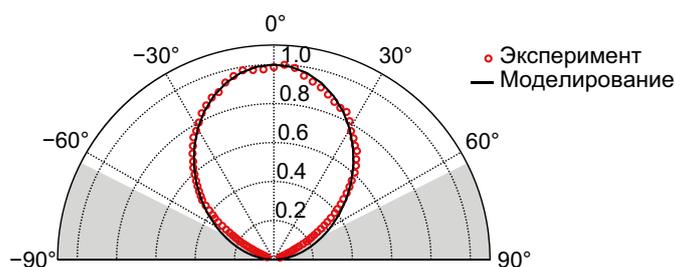


Рис. 11. Диаграмма направленности излучения кубической НПА: черная сплошная линия – компьютерное моделирование, красный пунктир – экспериментальная зависимость [14].

ской поверхностью диаграмма направленности излучения НПА слабо зависит от радиального положения излучающего диполя внутри зазора. Также в работе [28] методом изображения свечения НПА в задней фокальной плоскости были получены экспериментальные данные о направленности излучения НПА с центром окраски в наноалмазе (рис. 12). На основании этих данных можно судить, что излучение наноалмаза в НПА обладает лучшей направленностью в сравнении с излучением из одиночного наноалмаза на стекле.

Типы эмиттеров в НПА

Нанопатч-антенны могут применяться для широкого класса задач, как для усиления приема излучения, так и для эффективного возбуждения излучающей системы или передачи излучения от эмиттера. В качестве эмиттеров в НПА могут быть использованы люминесцентные молекулы, одиночные квантовые точки или центры окраски в наноалмазах.

В работах [14, 21, 25] исследованы характеристики НПА с органическими молекулами. Например, в статьях [14, 21] были использованы пленки металлорганических комплексов различной модификаций на основе рутения (Ru). Данные комплексы обладают хорошей химической, термо- и фотостабильностью. Кроме этого, НПА с молекулярными эмиттерами позволяют варьировать ширину зазора от единиц до десятков и сотен нанометров в зависимости от необходимых условий (например, длины плазмонного резонанса).

Также в качестве излучателя в НПА могут использоваться квантовые точки (рис. 13). В среднем кван-

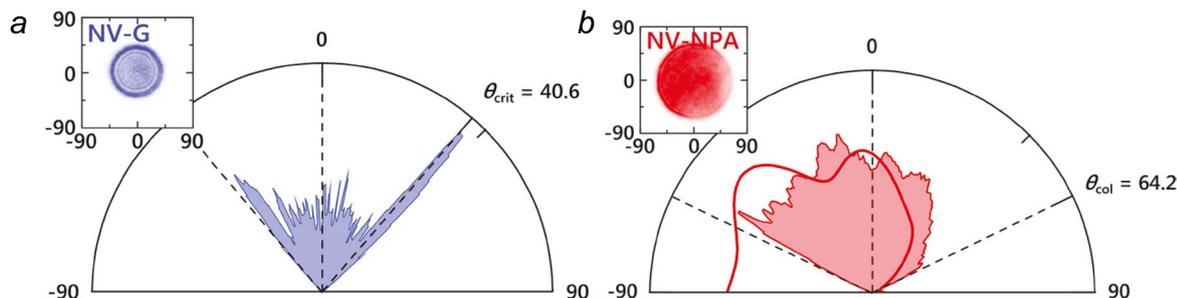


Рис. 12. *a, b* – Диаграммы направленности излучения для случаев с наноалмазом на стекле и в НПА соответственно [28].

товые точки обладают лучшей фотостабильностью, чем красители и металлоорганические комплексы. Кроме этого, квантовые точки могут быть использованы в качестве источников одиночных фотонов [29, 30]. Существенным недостатком квантовых точек является наличие эффекта «бликования», который заключается в том, что в определенный момент квантовая точка может самопроизвольно «выключиться» и некоторое время не высвечивать фотоны. Для того чтобы уменьшить эффект «бликования», применяют многослойные квантовые точки. Также известно, что использование золотой оболочки у квантовых точек позволяет повысить их фотостабильность, устраняя эффект «бликования» [32], что также можно добиться, используя НПА.

Наибольшей по сравнению с вышеприведенными эмиттерами фотостабильностью обладают центры окраски в алмазах [28]. Они могут быть использованы для создания источников одиночных фотонов. Одним из основных недостатков центров окраски в алмазах является наличие широкого и интенсивного фонованого спектра вблизи основной линии перехода [31].

Фактор Парселла в НПА

Одним из важнейших показателей высокочастотных оптических устройств является фактор Парселла, то есть высокая скорость высвечивания эмиттера. Наноантенны на основе плазмонных структур обладают высоким показателем фактора Парселла, в частности для нанопатч-ан-

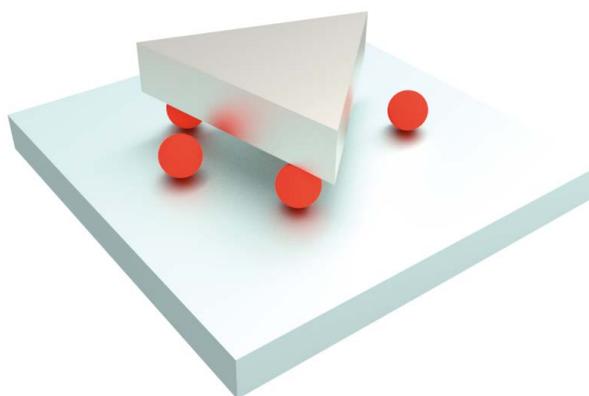


Рис. 13. 3D-модель НПА с квантовыми точками.

тенн значения фактора Парселла могут достигать 10^3 и более [14, 21, 27, 30]. При использовании квантовых точек с временами жизни (~ 10 нс) в зазоре НПА могут достигаться пикосекундные времена люминесценции [27]. При этом повышается квантовая эффективность эмиттеров в НПА по сравнению с их квантовой эффективностью в свободном пространстве.

Выводы

В работе представлены основные характеристики антенн как радиочастотного (классические), так и оптического диапазонов (наноантенны). Антенны в видимом диапазоне могут быть созданы на основе плазмонных эффектов в металлических наночастицах. Отмечено, что при переходе к наноантеннам оптического диапазона длина волны резонанса начинает определяться не только размерами системы, но и оптическим откликом металла.

Особый акцент сделан на антеннах на основе структуры типа «металл – изолятор – металл», нанопатч-антеннах. Приведены основные факторы, характеризующие работу нанопатч-антенн. Рассмотрено влияние формы, размеров и материалов нанопатч-антенны на ее резонансные и излучательные свойства, в частности, фактор Парселла. Представлены результаты работ последних лет по нанопатч-антеннам с различными типами излучателей.

Литература

1. B.P. Abbott, R. Abbott, T.D. Abbott, M. R. Abernathy, F. Acernese, K. Ackley, C. Adams, T. Adams, P. Addesso, R.X. Adhikari... and J. Zweizig *Phys. Rev. Lett.*, 2016, **116**(13), 131103. DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.131103.
2. L. Novotny, B. Hecht *Principles of Nano-Optics*, UK, Cambridge University Press, 2012. DOI: 10.1017/CBO9780511813535.
3. A.E. Краснок, И.С. Максимов, А.И. Денисюк, П.А. Белов, А.Е. Мирошниченко, К.Р. Симовский, Ю.С. Кившарь *УФН*, 2013, **183**(6), 561. 10.3367/UFN.0183.201306a.0561.
4. C.A. Balanis *Antenna Theory: Analysis and Design*, USA, New Jersey, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., Publ., 2016.
5. S. Silver *Microwave antenna theory and design, IEE Electromagn. Waves Ser.*, 19, Ed. S. Silver, UK, London, Peter Peregrinus Ltd., 1984, 623 pp.
6. P. Bharadwaj, B. Deutsch, L. Novotny *Adv. Opt. Photon.*, 2009, **1**(3), 438. DOI: 10.1364/AOP.1.000438.
7. V. Giannini, A.I. Fernández-Domínguez, S.C. Heck, S.A. Maier *Chem. Rev.*, 2011, **111**(6), 3888. DOI: 10.1021/cr1002672.
8. A. Aubry, D.Y. Lei, A.I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, S.A. Maier, J.B. Pendry *Nano Lett.*, 2010, **10**(7), 2574. DOI: 10.1021/nl101235d.
9. L. Novotny, N. van Hulst *Nat. Photon.*, 2011, **5**(2), 83. DOI: 10.1038/nphoton.2010.237.
10. S.S. Mousavi, A. Stöhr, P. Berini *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**(14), 143112. DOI: 10.1063/1.4870974.
11. A. Chandran, E.S. Barnard, J.S. White, M.L. Brongersma *Phys. Rev. B*, 2011, **85**(8), 085416. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.085416.
12. В.А. Астапенко *Электромагнитные процессы в среде, наноплазмоника и метаматериалы: Уч. пособие*, РФ, Долгопрудный, Интеллект, 2012, 584 с.
13. Q. Fu, W. Sun *Appl. Opt.*, 2011, **40**(9), 1354. DOI: 10.1364/AO.40.001354.
14. G.M. Akselrod, C. Argyropoulos, T.B. Hoang, C. Ciraci, C. Fang, J. Huang, D.R. Smith, M.H. Mikkelsen *Nat. Photon.*, 2014, **8**(11), 835. DOI: 10.1038/nphoton.2014.228.
15. M. Fox *Quantum Optics: an Introduction*, Oxford Master Series in Physics, No. 6, USA, New York, Oxford University Press, 2006, 400 pp..
16. A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Yu. Avlasevich, K. Müllen, W.E. Moerner *Nat. Photon.*, 2009, **3**(11), 654. DOI: 10.1038/nphoton.2009.187.
17. P. Biagioni, J.S. Huang, B. Hecht *Rep. Prog. Phys.*, 2012, **75**(2), 024402. DOI: 10.1088/0034-4885/75/2/024402.
18. A.E. Krasnok, A.E. Miroshnichenko, P. A. Belov, Y.S. Kivshar *Opt. Express*, 2012, **20**(18), 20599. DOI: 10.1364/OE.20.020599.
19. I. Llatser, C. Kremers, A. Cabellos-Aparicio, J.M. Jornet, E. Alarcón, D.N. Chigrin *Photonic. Nanostruct.*, 2012, **10**(4), 353. DOI: 10.1016/j.photonics.2012.05.011.
20. A.J. Traverso, T.M. Nebabu, V.D. Wheeler, M.H. Mikkelsen *B Proc. CLEO: Science and Innovations*, (USA, CA, San Jose, 5–10 May 2019), OSA Technical Digest, 2019, SW3H-8. DOI: 10.1364/CLEO_SI.2019.SW3H.8.
21. A.V. Gritsienko, N.S. Kurochkin, A.G. Vitukhnovsky, A.S. Selyukov, I.V. Taydakov, S.P. Eliseev *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2019, **52**(32), 325107. DOI: 10.1088/1361-6463/ab222c.
22. V. Amendola, O.M. Bakr, F. Stellacci *Plasmonics*, 2010, **5**(1), 85. DOI: 10.1007/s11468-009-9120-4.
23. I.O. Sosa, C. Noguez, R.G. Barrera *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(26), 6269. DOI: 10.1021/jp0274076.
24. N.S. Kurochkin, S.P. Eliseev, A.G. Vitukhnovsky *Optik*, 2019, **185**, 716. DOI: 10.1016/j.ijleo.2019.03.119.
25. A. Rose, T.B. Hoang, F. McGuire, J.J. Mock, C. Ciraci, D.R. Smith, M.H. Mikkelsen *Nano Lett.*, 2014, **14**(8), 4797. DOI: 10.1021/nl501976f.
26. Z. Wu, Y. Zheng *Plasmonics*, 2016, **11**(1), 213. DOI: 10.1007/s11468-015-0043-y.
27. С.П. Елусеев, А.Г. Витухновский, Д.А. Чубич, Н.С. Курочкин, В.В. Сычев, А.А. Марченко *Письма в ЖЭТФ*, 2016, **103**(2), 88. DOI: 10.7868/S0370274X16020028.
28. S.I. Bogdanov, M.Y. Shalaginov, A.S. Lagutchev, C.C. Chiang, D. Shah, A.S. Baburin, I.A. Ryzhikov, I.A. Rodionov, A.V. Kildishev, A. Boltasseva, V.M. Shalaev *Nano Lett.*, 2018, **18**(8), 4837. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01415.
29. T.B. Hoang, G.M. Akselrod, M.H. Mikkelsen *Nano Lett.*, 2016, **16**(1), 270. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03724.
30. S.P. Eliseev, N.S. Kurochkin, S.S. Vergeles, V.V. Sychev, D.A. Chubich, P. Argyrakis, D.A. Kolymagin, A.G. Vitukhnovskii *JETP Lett.*, 2017, **105**(9), 577. DOI: 10.1134/S0021364017090090.
31. *Quantum Plasmonics, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 185*, Eds S.I. Bozhevolnyi, L. Martin-Moreno, F. Garcia-Vidal, Springer International Publishing Switzerland, 2017, 327 pp. DOI: 10.1007/978-3-319-45820-5.
32. B. Ji, E. Giovannelli, B. Habert, P. Spinicelli, M. Nasilowski, X. Xu, N. Lequeux, J.-P. Hugonin, F. Marquier, J.-J. Greffet, B. Dubertret *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**(2), 170. DOI: 10.1038/nnano.2014.298.

English

Nano-Patch Antennas as an Evolution of Optical Antennas*

Alexander V. Gritsienko

P.N. Lebedev Physics Institute, RAS
53 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
grits_alex@rambler.ru

Nikita S. Kurochkin

P.N. Lebedev Physics Institute, RAS
53 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
Moscow Institute of Physics and Technology
(National Research University)
9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia
nikfian2018@gmail.com

Stanislav P. Eliseev

Moscow Institute of Physics and Technology
(National Research University)
9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia
elst.conference@gmail.com

Alexei G. Vitukhnovsky

Professor,
Moscow Institute of Physics and Technology
(National Research University)
9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia
vitukhnovsky@mail.ru

Abstract

In this paper, we review antennas from the radio wave band to the optical band. The main characteristics of the antennas determining their operation are given. The class of nano-patch antennas (NPA) of the visible and near-infrared ranges is distin-

guished. The advantage of nano-patch antennas is the good directivity of the antenna radiation and the significant Purcell factor ($>10^2-10^3$), while the technology for creating these antennas is quite simple.

The paper also presents various types of photon radiation sources in NPA, among which molecular complexes, quantum dots and color centers in diamonds can be distinguished. On the basis of nano-patch antennas with quantum dots and color centers in nanodiamonds, it is possible to create sources of single photons with picosecond decay rates. The comparison of the characteristics of NPA depending on the shape of plasmon nanoparticles is presented.

Keywords: Purcell factor, nano-patch antenna, plasmon resonance, time-resolved spectroscopy, radiation efficiency.

* The work was financially supported by RFBR (projects 18-02-00811 and 16-29-11805).

Images & Tables

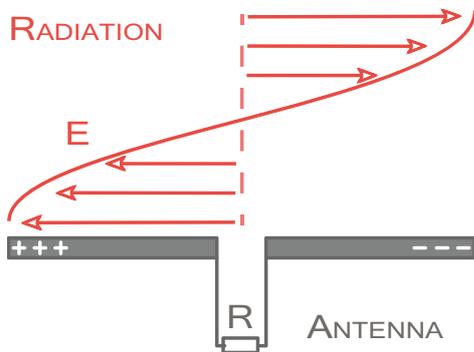


Fig. 1. Representation of the dipole radio antenna and EM field.

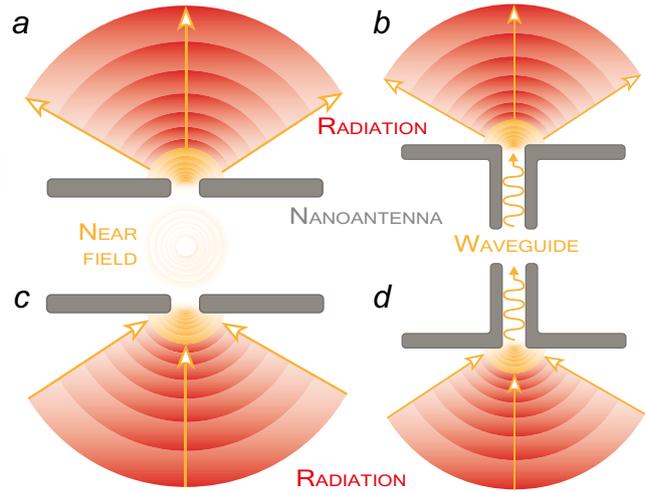


Fig. 2. Principal applications of optical antennas: a – the energy of the near field is transformed into EM radiation, and c – the inverse transformation; b – the waveguide mode is transformed into EM radiation, and d – EM radiation is converted by the antenna into a waveguide mode.

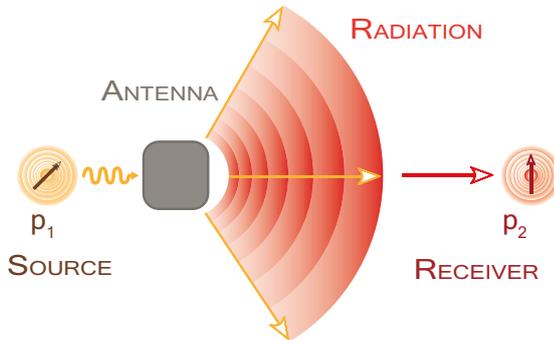


Fig. 3. The general principle of the transmitting antenna: the signal transmitting from the source (transmitter) to the receiver. The transmitter is a dipole \vec{p}_1 , the receiver is a dipole \vec{p}_2 .

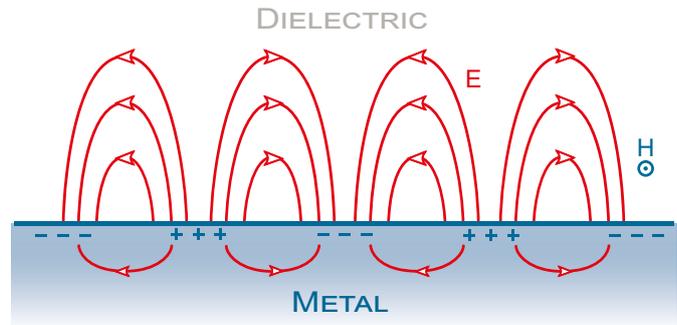


Fig. 4. Electromagnetic field of the surface plasmon.

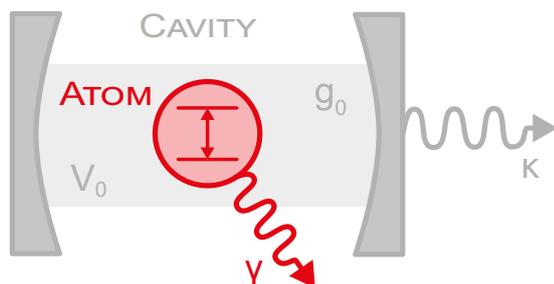


Fig. 5. Model of the atom (two-level system) in the cavity of the resonator with the mode volume V_0 .

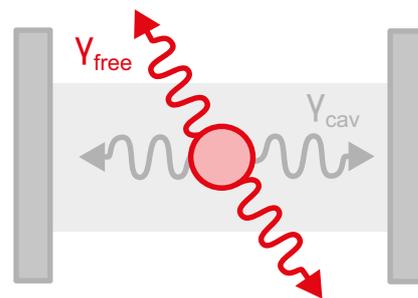


Fig. 6. An atom, consistent with the modes of a flat resonator, can emit both into free space and into the mode of the resonator.

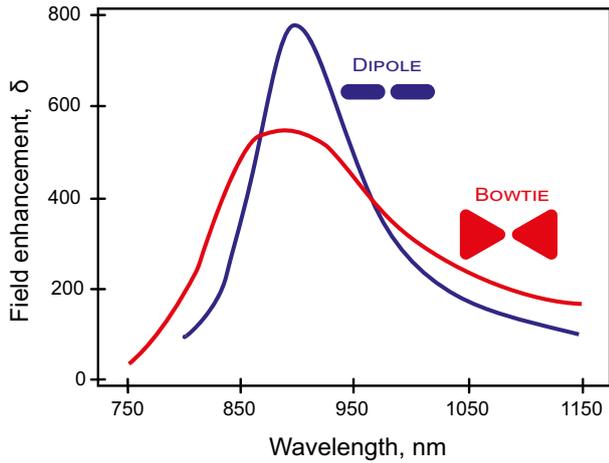


Fig. 7. Comparison of nano-antenna “bow-tie” with a dipole nano-antenna with respect to the field enhancement δ in the gap between the nanoparticles [18].

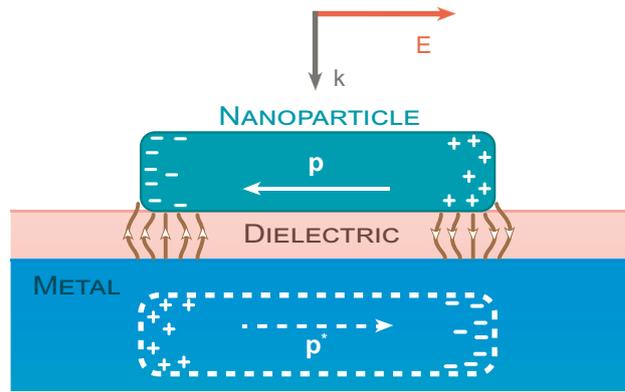


Fig. 8. Scheme of nano-patch antenna with the distribution of fields and electron density in the quasi-dipole approximation.

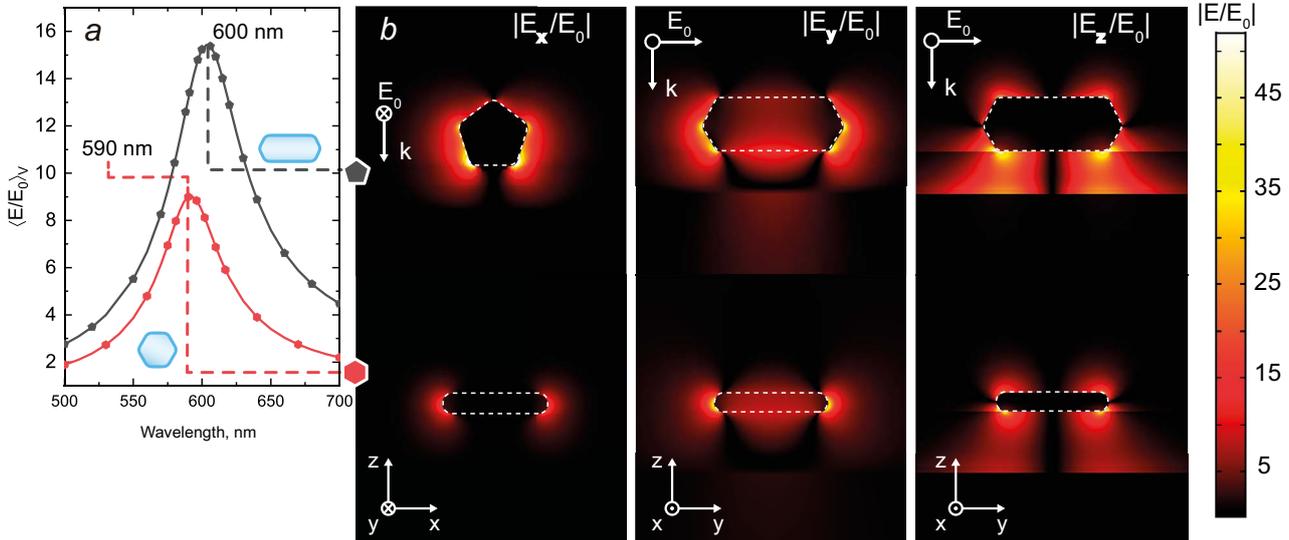


Fig. 9. a – Dependence of the field enhancement E/E_0 from the incident radiation wavelength in the NPA gap for the pentagonal and hexagonal nanoparticles; b – distribution of field strengths (E_x , E_y , E_z) in the gap of the NPA for the pentagonal and hexagonal nanoparticles at the wavelength of the plasmon resonance [21].

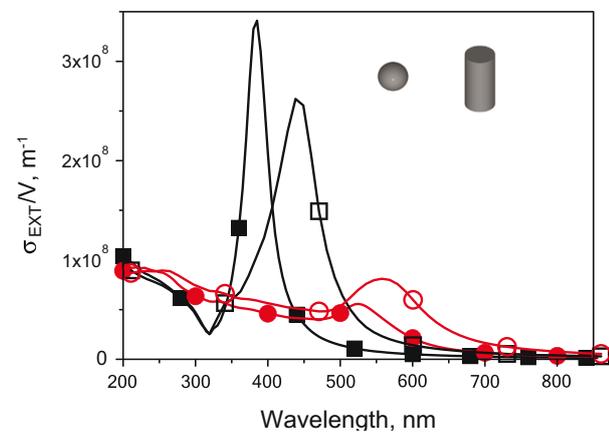


Fig. 10. Comparison of the resonances for silver and gold nanoparticles. The extinction cross section is normalized over the volumes of nanoparticles [22]. Black squares are for silver, red circles are for gold nanoparticles; filled shapes – for spherical, hollow – for cylindrical nanoparticles.

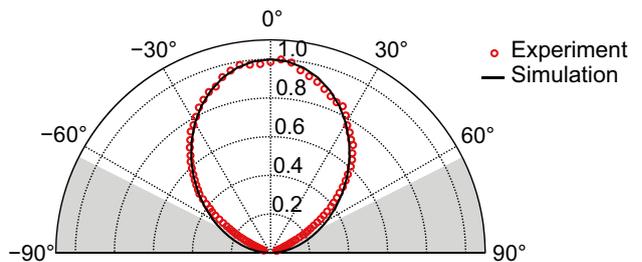


Fig. 11. The radiation pattern of the cubic NPA: black solid line – simulation, red dotted line – experimental curve [14].

Table 1. Total values of averaged parameters for different types of nano-patch antennas [26]

Form of nano-patch antenna	Parameters of nano-patch antenna		
	Purcell factor, F_p	Quantum efficiency, QE	Luminescence enhancement factor, EF
Triangular prism	2 596	0.59	12.9
Square prism	1 592	0.71	15.6
Cylinder	1 722	0.50	10.9
Disk	1 489	0.74	16.2

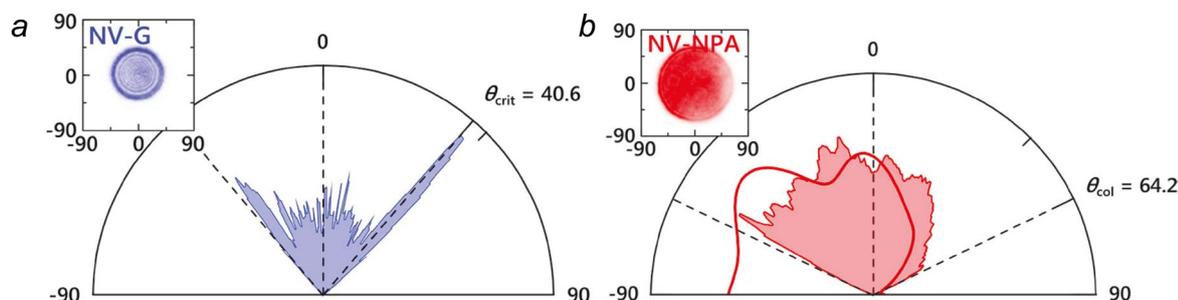


Fig. 12. a, b – Radiation patterns for nanodiamonds on glass and nanodiamonds in NPA, respectively [28].

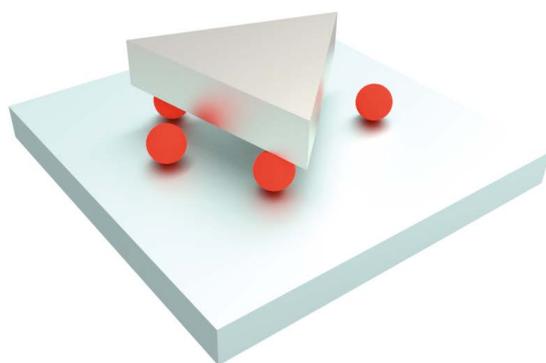


Fig. 13. 3D model of NPA with quantum dots.

References

1. B.P. Abbott, R. Abbott, T. D. Abbott, M. R. Abernathy, F. Acernese, K. Ackley, C. Adams, T. Adams, P. Addesso, R.X. Adhikari... and J. Zweizig
Phys. Rev. Lett., 2016, **116**(13), 131103. DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.131103.
2. L. Novotny, B. Hecht
Principles of Nano-Optics, UK, Cambridge University Press, 2012. DOI: 10.1017/CBO9780511813535.
3. A.E. Krasnok, I.S. Maksymov, A.I. Denisjuk, P.A. Belov, A.E. Miroshnichenko, C.R. Simovski, Yu.S. Kivshar
UFN, 2013, **183**(6), 561. DOI: 10.3367/UFNe.0183.201306a.0561.
4. C.A. Balanis
Antenna Theory: Analysis and Design, USA, New Jersey, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., Publ., 2016.
5. S. Silver
Microwave antenna theory and design, IEE Electromagn. Waves Ser., 19, Ed. S. Silver, UK, London, Peter Peregrinus Ltd., 1984, 623 pp.
6. P. Bharadwaj, B. Deutsch, L. Novotny
Adv. Opt. Photon., 2009, **1**(3), 438. DOI: 10.1364/AOP.1.000438.
7. V. Giannini, A.I. Fernández-Domínguez, S.C. Heck, S.A. Maier
Chem. Rev., 2011, **111**(6), 3888. DOI: 10.1021/cr1002672.
8. A. Aubry, D.Y. Lei, A.I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, S.A. Maier, J.B. Pendry
Nano Lett., 2010, **10**(7), 2574. DOI: 10.1021/nl101235d.
9. L. Novotny, N. van Hulst
Nat. Photon., 2011, **5**(2), 83. DOI: 10.1038/nphoton.2010.237.
10. S.S. Mousavi, A. Stöhr, P. Berini
Appl. Phys. Lett., 2014, **104**(14), 143112. DOI: 10.1063/1.4870974.
11. A. Chandran, E.S. Barnard, J.S. White, M.L. Brongersma
Phys. Rev. B, **85**(8), 085416. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.085416.
12. V.A. Astapenko
Electromagnetic Processes in the Medium, Nanoplasmonics and Metamaterials: Train. Manual [Elektromagnitnyye protsessy v srede, nanoplazmonika i metamaterialy: Uch. posobiye], RF, Dolgopruny, 2012, 584 pp. (in Russian).
13. Q. Fu, W. Sun
Appl. Opt., 2011, **40**(9), 1354. DOI: 10.1364/AO.40.001354.
14. G.M. Akselrod, C. Argyropoulos, T.B. Hoang, C. Ciraci, C. Fang, J. Huang, D.R. Smith, M.H. Mikkelsen
Nat. Photon., 2014, **8**(11), 835. DOI: 10.1038/nphoton.2014.228.
15. M. Fox
Quantum Optics: an Introduction, Oxford Master Series in Physics, No. 6, USA, New York, Oxford University Press, 2006, 400 pp.
16. A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Yu. Avlasevich, K. Müllen, W.E. Moerner
Nat. Photon., 2009, **3**(11), 654. DOI: 10.1038/nphoton.2009.187.
17. P. Biagioni, J.S. Huang, B. Hecht
Rep. Prog. Phys., 2012, **75**(2), 024402. DOI: 10.1088/0034-4885/75/2/024402.
18. A.E. Krasnok, A.E. Miroshnichenko, P. A. Belov, Y.S. Kivshar
Opt. Express, 2012, **20**(18), 20599. DOI: 10.1364/OE.20.020599.
19. I. Llatser, C. Kremers, A. Cabellos-Aparicio, J.M. Jornet, E. Alarcón, D.N. Chigrin
Photonic. Nanostruct., 2012, **10**(4), 353. DOI: 10.1016/j.photonics.2012.05.011.
20. A.J. Traverso, T.M. Nebabu, V.D. Wheeler, M.H. Mikkelsen

- In Proc. CLEO: Science and Innovations, (USA, CA, San Jose, 5–10 May 2019), OSA Technical Digest, 2019, SW3H-8. DOI: 10.1364/CLEO_SI.2019.SW3H.8.
21. A.V. Gritsienko, N.S. Kurochkin, A.G. Vitukhnovsky, A.S. Selyukov, I.V. Taydakov, S.P. Eliseev
J. Phys. D Appl. Phys., 2019, **52**(32), 325107. DOI: 10.1088/1361-6463/ab222c.
 22. V. Amendola, O.M. Bakr, F. Stellacci
Plasmonics, 2010, **5**(1), 85. DOI: 10.1007/s11468-009-9120-4.
 23. I.O. Sosa, C. Noguez, R.G. Barrera
J. Phys. Chem. B, 2003, **107**(26), 6269. DOI: 10.1021/jp0274076.
 24. N.S. Kurochkin, S.P. Eliseev, A.G. Vitukhnovsky
Optik, 2019, **185**, 716. DOI: 10.1016/j.ijleo.2019.03.119.
 25. A. Rose, T.B. Hoang, F. McGuire, J.J. Mock, C. Ciraci, D.R. Smith, M.H. Mikkelsen
Nano Lett., 2014, **14**(8), 4797. DOI: 10.1021/nl501976f.
 26. Z. Wu, Y. Zheng
Plasmonics, 2016, **11**(1), 213. DOI: 10.1007/s11468-015-0043-y.
 27. S.P. Eliseev, A.G. Vitukhnovsky, D.A. Chubich, N.S. Kurochkin, V.V. Sychev, A.A. Marchenko
JETP Lett., 2016, **103**(2), 82. DOI: 10.1134/S0021364016020053.
 28. S.I. Bogdanov, M.Y. Shalaginov, A.S. Lagutchev, C.C. Chiang, D. Shah, A.S. Baburin, I.A. Ryzhikov, I.A. Rodionov, A.V. Kildishev, A. Boltasseva, V.M. Shalaev
Nano Lett., 2018, **18**(8), 4837. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01415.
 29. T.B. Hoang, G.M. Akselrod, M.H. Mikkelsen
Nano Lett., 2016, **16**(1), 270. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03724.
 30. S.P. Eliseev, N.S. Kurochkin, S.S. Vergeles, V.V. Sychev, D.A. Chubich, P. Argyrakis, D.A. Kolymagin, A.G. Vitukhnovskii
JETP Lett., 2017, **105**(9), 577. DOI: 10.1134/S0021364017090090.
 31. *Quantum Plasmonics, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 185*, Eds S.I. Bozhevolnyi, L. Martin-Moreno, F. Garcia-Vidal, Springer International Publishing Switzerland, 2017, 327 pp. DOI: 10.1007/978-3-319-45820-5.
 32. B. Ji, E. Giovanelli, B. Habert, P. Spinicelli, M. Nasilowski, X. Xu, N. Lequeux, J.-P. Hugonin, F. Marquier, J.-J. Greffet, B. Dubertret
Nat. Nanotechnol., 2015, **10**(2), 170. DOI: 10.1038/nnano.2014.298.

Вклад шумов различной природы в относительную нестабильность лазерных систем, стабилизированных по кремниевым оптическим резонаторам*

Д.С. Крючков, К.С. Кудеяров, Г.А. Вишнякова, Н.О. Жаднов,
К.Ю. Хабарова, Н.Н. Колачевский

Рассматривается создание лазерных систем, стабилизированных по внешним макроскопическим монолитным резонаторам Фабри – Перо из монокристаллического кремния, охлажденных до криогенных температур. В зависимости от материала резонатора, подложек зеркал и типа отражающего покрытия рассчитывается предел теплового шума, фундаментально ограничивающий потенциально достижимую стабильность систем. Изготовлены и исследованы кремниевые резонаторы с диэлектрическими $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ и кристаллическими GaAs/InGaAs покрытиями зеркал. Проведены исследования резкости данных резонаторов при комнатной температуре. Разработаны и изготовлены высоковакуумные оптические криостаты, позволяющие охлаждать резонатор до азотных температур. Разработаны и созданы две ультрастабильные лазерные системы на основе резонаторов с диэлектрическими зеркалами. С целью характеристики собрана схема сличения исследуемых лазерных систем. Описываются различные шумы, неизбежно присутствующие в системах и способные давать вклад в стабильность частоты лазера над пределом теплового шума при экспериментальной реализации системы. Исследуется влияние рассмотренных шумов на относительную нестабильность частоты экспериментально реализованных лазерных систем.

Ключевые слова: ультрастабильные резонаторы, монокристаллический кремний, относительная нестабильность частоты.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-11723).

Вступление

Лазерные системы с субгерцовой спектральной шириной линии являются одним из самых востребованных инструментов как в прецизионной спектроскопии, так и во множестве других задач современной науки, носящих фундаментальный и прикладной характер. Наиболее яркими из их числа являются определение зарядового радиуса протона [1], поиск дрейфа постоянной тонкой структуры [2], детектирование

гравитационных волн [3, 4]. Особо стоит отметить, что ультрастабильная лазерная система является неотъемлемой составной частью любых современных оптических часов: принцип их работы заключается в подстройке частоты излучения такого лазера к частоте спектрально узкого «часового» перехода ансамбля лазерноохлажденных атомов или одиночного иона [5]. В этом случае шумовые характеристики лазерной системы определяют стабильность оптических часов на коротких временах (время подготовки ансамбля атомов/одиночного иона, ~1–5 секунд) и могут ограничивать стабильность на больших временах вследствие эффекта Дика [6]. Лазерные



КРЮЧКОВ
Денис Сергеевич
Физический институт
им. П.Н. Лебедева РАН



КУДЕЯРОВ
Константин Сергеевич
Физический институт
им. П.Н. Лебедева РАН



ВИШНЯКОВА
Гульнара Александровна
Физический институт
им. П.Н. Лебедева РАН



ЖАДНОВ
Никита Олегович
Физический институт
им. П.Н. Лебедева РАН



ХАБАРОВА
Ксения Юрьевна
Физический институт
им. П.Н. Лебедева РАН



КОЛАЧЕВСКИЙ
Николай Николаевич
член-корреспондент РАН,
профессор,
директор Физического института
им. П.Н. Лебедева РАН

системы с малой спектральной шириной также могут быть использованы для точной передачи сигналов оптической частоты и времени по волоконным линиям или открытым каналам [7, 8]. Возможность передачи высокостабильных сигналов частоты на дальние расстояния открывает новые перспективы в навигации и картографировании гравитационного потенциала [9]. Отдельно в качестве перспективной области применения высокостабильных лазерных источников можно выделить проверку современных физических теорий: так, сличение двух оптических стандартов частоты может использоваться для измерения возможного дрейфа постоянной тонкой структуры и поиска ее осцилляций. В соответствии с одной из теоретических моделей эти изменения могут быть вызваны скалярными полями темной материи: в их присутствии возникают топологические дефекты массы, проявляющиеся в виде вариаций фундаментальных мировых констант – постоянной тонкой структуры α , массы электрона e и отношения масс протона и электрона [10].

Лучшие показатели относительной нестабильности частоты на текущий момент продемонстрированы лазерными системами на основе интерферометров Фабри – Перо, изолированных от воздействия окружающей среды, что обеспечивает высокую стабильность расстояния между зеркалами [11, 12]. Существуют различные варианты реализации такого интерферометра: со свободно подвешенными зеркалами [3] и с зеркалами, закрепленными на общей основе – теле резонатора. Первый вариант является очень чувствительным к внешним возмущениям, а его физическая реализация – крайне сложной, что делает его малоприменимым для большинства прикладных задач. Монолитные оптические резонаторы, состоящие из пары соосных зеркал, закрепленных методом оптического контакта на теле интерферометра, напротив, более удобны для изготовления и использования. Стабильность частоты собственной моды оптического резонатора определяется стабильностью расстояния между зеркалами. Необходимым условием поддержания высокой стабильности расстояния между зеркалами является помещение резонатора в высоковакуумную камеру с системой активной температурной стабилизации. Самым широко используемым методом стабилизации частоты лазера по внешнему интерферометру является модуляционная техника Паунда – Дривера – Холла (ПДХ), позволяющая привязать частоту излучения к частоте пика пропускания резонатора [13]. Фундаментальное ограничение на достижимую относительную нестабильность частоты для таких систем накладывают тепловые шумы составных частей резонатора, которые определяются свой-

ствами используемых материалов и геометрией интерферометра [14]. Основные параметры, влияющие на уровень тепловых шумов системы, представлены в формуле (1):

$$\sigma_y = \frac{\sqrt{T \cdot \Phi_{coat}}}{L^{5/4} \cdot \lambda^{1/2} \cdot E^{1/2}}, \quad (1)$$

где σ_y – предельно достижимая относительная нестабильность частоты, T – температура резонатора; Φ_{coat} – обратная добротность материала отражающих покрытий зеркал, L – длина резонатора, λ – длина волны излучения, E_{coat} – модуль Юнга отражающего покрытия зеркал. Как следует из формулы (1), добиться уменьшения предела тепловых шумов можно путем понижения температуры резонатора, увеличения его длины (что приводит к увеличению размера моды и снижает вклад тепловых колебаний в общую нестабильность длины за счет усреднения на большей площади зеркала), а также использования как можно более высокодобротных покрытий зеркал и материалов составных частей резонатора. Кроме того, важную роль играет наличие у материала «нулевой точки» – температуры, при которой линейный коэффициент теплового расширения обращается в ноль. Стабилизация температуры интерферометра в такой точке позволяет минимизировать влияние остаточных температурных флуктуаций.

Наиболее распространенный материал для изготовления высокостабильных интерферометров – стекло ULE, имеющее нулевую точку при комнатной температуре [15], однако единственным возможным вариантом улучшения показателей нестабильности таких резонаторов является увеличение длины их базы. Это приводит к неизбежному возникновению сложностей технической реализации системы: разработка сложной геометрии подвеса; обеспечение температурной стабилизации, не допускающей градиентов температуры вдоль большого тела; построения высоковакуумных систем большого

объема. Для дальнейшего улучшения характеристик стабильности большой интерес представляет монокристаллический кремний. Он обладает высокой механической добротностью, хорошей теплопроводностью, очень низким линейным дрейфом размеров в силу отсутствия процессов рекристаллизации и двумя нулевыми точками (17 К и 124 К) [16]. Кремний прозрачен для излучения в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне (1.2–1.5 мкм), что позволяет стабилизировать по кремниевым резонаторам лазеры с телекоммуникационной длиной волны излучения 1.5 мкм. Данная длина волны попадает в область прозрачности оптического волокна, что позволяет передавать излучение на дистанции до 100 км без промежуточного усиления. Кроме того, наиболее распространенные фемтосекундные синтезаторы оптических частот, или оптические гребенки, имеют максимальную мощность излучения на длине волны 1.5 мкм, что позволяет легко передавать стабильность лазерной системы, стабилизированной по кремниевому резонатору, фемтосекундному синтезатору, а от него – любому другому лазеру (например с длиной волны часового перехода), путем привязки его частоты к частоте соответствующего зубца гребенки [17]. Также подобный подход позволяет в целом упростить создание оптических реперов; стабилизация всех используемых лазеров может осуществляться при помощи компактной волоконной фемтосекундной гребенки [18] и лазера, стабилизированного по кремниевому резонатору.

Основным перспективным направлением для повышения стабильности лазерных систем, основанных на кремниевых резонаторах, является снижение рабочих температур до гелиевых (~4 К), где коэффициент теплового расширения оказывается близок к нулю, и переход к кристаллическим покрытиям зеркал, обладающим очень высокой добротностью

и теплопроводностью [19]. В такой конфигурации тепловые шумы резонатора оказываются подавлены до уровня 10^{-18} , а дрейф частоты собственной моды может быть легко учтен на любом времени усреднения [20]. Подобные системы являются основной перспективной реализацией хранителей частоты в современных оптических часах. Также стоит отметить, что в эксперименте LIGO рассматривается переход к монокристаллическим кремниевым подложкам зеркал – проект LIGO Voyager [21], что открывает перспективы получения еще более высокой чувствительности установки, ограничением которой на данный момент является тепловой шум зеркал – пробных масс, выполненных из плавленого кварца.

В данной работе описывается экспериментальная реализация высокостабильных лазерных систем на основе криогенных кремниевых резонаторов. Рассматриваются различные виды шумов, которые могут ограничивать стабильность частоты лазера, а также исследуется вклад описанных шумов в нестабильность созданных систем.

Лазерные системы, стабилизированные по кремниевым криогенным резонаторам

В качестве высокостабильных интерферометров в данной работе использовались резонаторы длиной 78 мм из монокристаллического кремния с диэлектрическим многослойным покрытием зеркал из $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. Методом измерения амплитуды затухающих колебаний световой волны в резонаторе была определена его резкость при комнатной температуре, которая составила ~580 000. Была произведена оценка предела тепловых шумов данного резонатора, соответствующая ему относительная нестабильность частоты составила $\sigma_y = 2.2 \cdot 10^{-16}$. Также нами были исследованы зеркала на подложке из монокристаллического кремния с кристаллическими покрытиями из GaAs/AlGaAs. На основе этих зеркал было изготовлено два оптических резонатора. Их резкость, измеренная при комнатной температуре методом регистрации амплитуды затухающей световой волны, составила ~240 000 и ~100 000, а рассчитанный по формуле (1) фундаментальный предел теплового шума $\sigma_y = 5 \cdot 10^{-17}$. По результатам измерений вычислены коэффициенты отражения зеркал: 99.998 5% и 99.997%, соответственно. Подобные характеристики сопоставимы с лучшими образцами диэлектрических зеркал, изготавливаемых методом ионного напыления (IBS). Тем самым обеспечена высокая добротность резонаторов для сужения линии генерации лазера и достижения требуемых характеристик нестабильности его частоты. Резонатор с наибольшей резкостью был далее исследован при криогенных температурах. Интерес представляет тот факт,

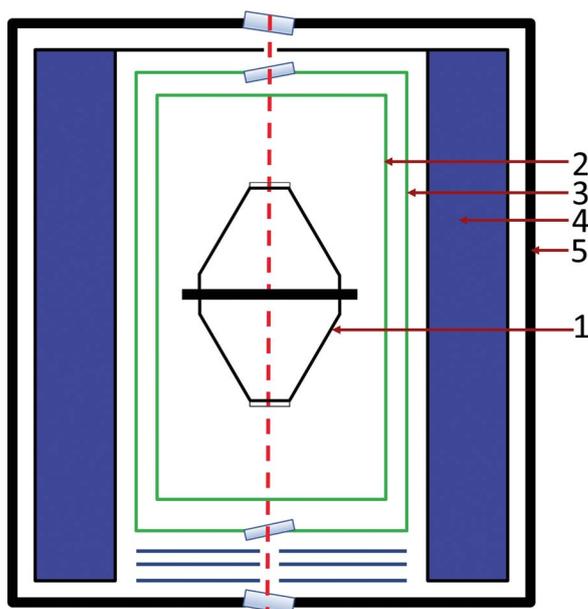


Рис. 1. Схема вакуумного криостата: 1 – кремниевый резонатор; 2 – внутренний тепловой экран, 3 – внешний тепловой экран, 4 – азотный экран, 5 – корпус вакуумной камеры.

что наблюдалась почти линейная зависимость резкости от температуры, обусловленная зависимостью порядка Брэгговского отражателя от температурного сжатия. При целевой температуре около 124 К резкость составила ~340 000.

Для охлаждения до температуры нулевой точки (~124 К) кремниевые резонаторы помещены в высоковакуумные заливные азотные криостаты [22], которые, в отличие от проточных, требуют меньшего расхода жидкого азота и, соответственно, более удобны в эксплуатации. Избежать вибраций, вызываемых кипением жидкого азота, позволяет механическая развязка азотного экрана от силовой конструкции криостата с помощью вывешивания

на трех сильфонах. Принципиальная схема криостата представлена на рис. 1.

Охлаждение резонатора производится за счет радиационного теплообмена с азотной емкостью через два тепловых экрана (2 и 3), выполненных из анодированного алюминия, на них же установлены термосопротивления РТ100 в четырехпроводной схеме включения. Для снятия показаний термосопротивлений и стабилизации резонатора к нужной температуре при помощи нагревателя на экране 2 используется термоконтроллер LakeShore 335.

Была осуществлена стабилизация двух эрбиевых волоконных лазеров NKT Photonics Koheras AdjustIK с длиной волны излучения $\lambda = 1542$ нм по резонаторам с диэлектрическими зеркалами. Частота излучения лазера привязывалась методом ПДХ к частоте TEM_{00} моды резонатора, соответствующей пику пропускания со спектральной шириной 3.5 кГц. Фазовая модуляция осуществлялась с помощью электрооптического модулятора (ЭОМ). Высокочастотные шумы подавлялись путем подстройки частоты акустооптического модулятора (АОМ), в то время как медленные дрейфы и уходы частоты компенсировались пьезоэлектрической керамикой, встро-

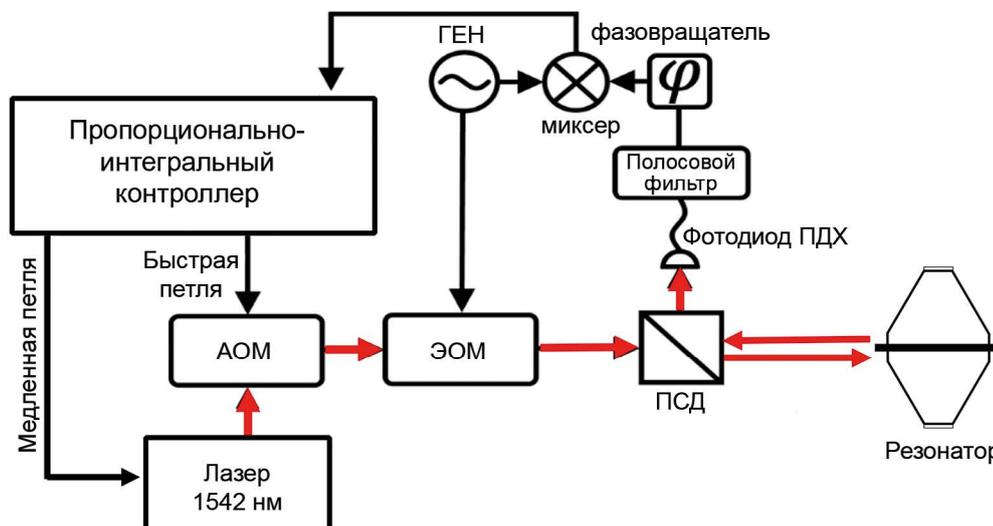


Рис. 2. Принципиальная схема стабилизации частоты инфракрасного (ИК) лазера методом ПДХ по резонатору Фабри – Перо. АОМ – акустооптический модулятор, ЭОМ – электрооптический модулятор, ПСД – поляризационный светоделитель, ГЕН – генератор, питающий ЭОМ. Полуволновые и четвертьволновые пластинки на схеме не показаны.

енной в лазер и меняющей длину его внутреннего резонатора. Принципиальная схема стабилизации представлена на рис. 2.

Создание двух идентичных систем обусловлено необходимостью их последующей характеристики путем сличения, для чего нами была собрана схема, позволяющая получить сигнал биений двух лазеров на разностной частоте (рис. 3). Излучение одной из систем передавалось по поляризационно поддерживающему оптическому волокну к месту расположения второй системы, а затем совмещалось с излучением той системы на поляризационном делителе. Биения на разностной частоте (около 200 МГц) регистрировались лавинным фотодиодом, после смещения вниз частота этого сигнала записывалась счетчиком K+K Messtechnik с высоким фазовым разрешением без мертвого времени в Δ -режиме (режим усреднения фазы). Данная схема была также использована для определения температуры нулевой точки для каждого резонатора и позволила оптическим методом измерить коэффициент теплового расширения монокристаллического кремния в широком диапазоне температур [23].

Шумы, ограничивающие стабильность частоты лазера

Достичь предела тепловых шумов можно только при тщательной отладке всех составных частей системы стабилизации. Существует большое количество факторов, влияние которых необходимо устранить для достижения фундаментального предела нестабильности частоты. Среди таких шумовых факторов можно выделить следующие: 1) влияющие на стабильность длины резонатора, то есть частоты его собственной моды: температурные флуктуации, вибрационные возмущения, флуктуации давления; 2) препятствующие точной привязке частоты лазера к частоте моды резонатора: флуктуации остаточной амплитудной моду-

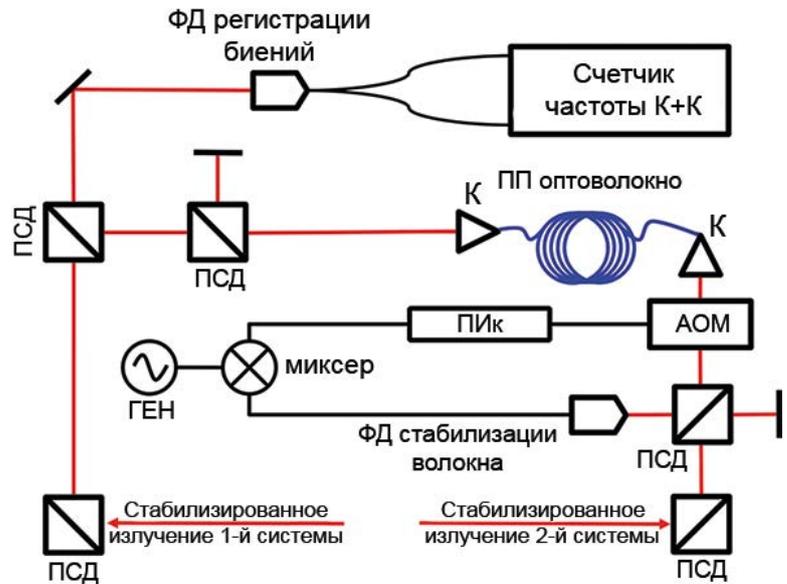


Рис. 3. Схема сличения двух лазерных систем, стабилизированных по кремниевым резонаторам. АОМ – акустооптический модулятор, ПИк – пропорционально-интегральный контроллер, ПСД – поляризационный светоделитель, ПП оптоволокно – поляризационно-поддерживающее волокно, ФД – фотодиод, ГЕН – опорный генератор в схеме компенсации шумов волокна, К – коллиматор. Полуволновые и четвертьволновые пластинки на схеме не показаны.

ляции, шумы электроники, шумы фотодетектора; 3) связанные с конфигурацией системы сличения: шумы волоконных линий (данные шумы не влияют на стабильность самих лазерных систем, но их необходимо учитывать для корректной оценки характеристик системы и при передаче сигнала по волокну). Далее каждый источник шумов будет рассмотрен подробнее.

Температурные флуктуации

Как обсуждалось ранее, для минимизации влияния температурных колебаний на длину резонатора необходима стабилизация температуры в нулевой точке. Ранее нами были найдены нулевые точки интерферометров и измерен коэффициент теплового расширения в окрестности температуры 124 К [23]. Данная задача была решена путем измерения зависимости частоты одной из лазерных систем от температуры резонатора, при этом температура резонатора второй системы была постоянной. Так как измерялась температура внутренних тепловых экранов, а не самих резонаторов, вычисление температуры тела интерферометра производилось с помощью уравнения радиационного теплообмена. Измерение коэффициента теплового расширения позволило пересчитать остаточные флуктуации температуры в флуктуации частоты моды резонатора. Анализ результатов измерений показал, что в наших системах вызванная температурными флуктуациями нестабильность не превышает предела тепловых шумов на временах усреднения до 20 секунд.

Вибрационные возмущения

Воздействие вибраций напрямую влияет на длину резонатора, причем частота собственной моды может обладать чувствительностью как к продольным, так и поперечным ускорениям. Необходимо использовать геометрию резонатора, наименее чувствительную к воздействию ускорений, для поиска оптимальной конфигурации используется метод конечно-элементного анализа [24]. Кроме того, акустические возмущения могут оказывать влияние на паразитные интерферометры, о которых будет рассказано ниже, а также на согласование мод излучения и резонатора.

В данной работе используется хорошо зарекомендовавшая себя биконическая форма резонатора с опорой на трех точках в плоскости центра масс. Оптическая плита с вакуумной камерой была установлена на активный виброизоляционный столик TableStable, что позволяет компенсировать значительную часть вертикальных вибраций.

Для исследования влияния акустических вибраций на стабильность системы был проведен ряд измерений с установленным на оптической плите одного из резонаторов акустическим динамиком, частоту излучения которого можно было менять в пределах 5 Гц – 20 кГц. На рис. 4 приведена относительная нестабильность частоты биений в терминах девиации Аллана при механических возмущениях на частоте $f_m = 250$ Гц. На временах усреднения, равных целому числу периодов возмущения $1/f_m$, наблюдаются характерные минимумы зависимости.

Нейтрализовать влияние вибраций на систему может помещение вакуумной камеры в виброизолирующий короб.

Флуктуации давления

Эффективная оптическая длина резонатора может меняться вследствие флуктуаций показателя преломления n остаточного газа в вакуумной камере. Для показателя преломления воздуха в широком спектральном диапазоне, в частности для $\lambda = 1.5$ мкм, справедлива следующая зависимость от давления [22]:

$$n - 1 = 2.7 \cdot 10^{-7} p,$$

где p – давление, мбар. Таким образом, можно вычислить ограничение на стабильность частоты моды резонатора, накладываемое колебаниями давления Δp :

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = 2.7 \cdot 10^{-7} \Delta p.$$

В наших системах откачка вакуумных камер кремниевых резонаторов ведется при помощи ион-геттерных насосов со скоростью откачки 100 л/с. Давление в

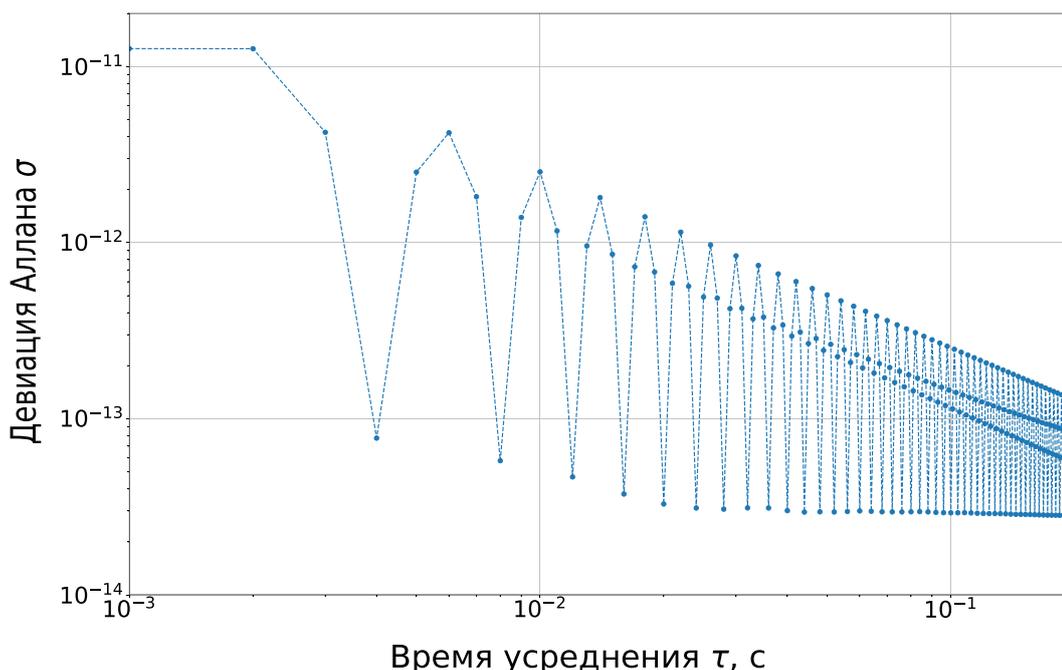


Рис. 4. Зависимость относительной нестабильности частоты биений от времени усреднения при акустическом воздействии на одну из систем с частотой 250 Гц. Точки, соответствующие экспериментально измеренным данным, соединены кривой для наглядности.

камера поддерживается на уровне $\sim 10^{-8}$ мбар, отклонение от среднего значения не превышает $3 \cdot 10^{-8}$ на протяжении многих месяцев использования, что соответствует уровню стабильности длины резонатора на уровне нескольких единиц шестнадцатого знака.

Флуктуации остаточной амплитудной модуляции

Стабилизация частоты лазера методом Паунда – Дривера – Холла основана на модуляции фазы оптического сигнала. Фазовую модуляцию в простейшем случае можно представить как появление боковых компонент сигнала, отстроенных от центральной на частоту модуляции и имеющих противоположный знак. В том случае если амплитуды боковых компонент не равны по каким-либо причинам, сигнал оказывается замодулирован не только по фазе, но и по амплитуде: возникает так называемая «остаточная амплитудная модуляция». Для стабилизации методом ПДХ используется сигнал фотодетектора на частоте модуляции, амплитуда которого равна нулю при совпадении частоты излучения с частотой моды резонатора, однако остаточная амплитудная модуляция приводит к появлению ненулевого сигнала на той же частоте (офсет). Это приводит к смещению точки привязки частоты лазера от центра линии пропускания резонатора. Само смещение может быть скомпенсировано выбором добавочного напряжения в петле обратной связи, однако изменения величины остаточной амплитудной модуляции приводят к флуктуациям точки привязки, а значит обуславливают дополнительную нестабильность частоты лазера.

Основными источниками остаточной амплитудной модуляции являются электрооптический модулятор в схеме ПДХ и паразитные интерферометры [26]. Интерферометры, возникающие между гранями оптических элементов на пути сле-

дования пучка, имеют частотную зависимость пропускания, что приводит к неравенству амплитуд боковых компонент. Чистая фазовая модуляция после прохождения пучком электрооптического модулятора возможна только при точном совпадении поляризации света с осью кристалла модулятора. Так как реальные поляризаторы не позволяют получить идеально чистую поляризацию и направление оси кристалла может зависеть от температуры и быть неоднородным по длине кристалла, то возникновение амплитудной модуляции неизбежно. Кроме того, сигнал на частоте модуляции пропорционален интенсивности излучения, таким образом, ее изменения также ведут к флуктуациям величины офсета.

В рабочем режиме наших систем отношение офсета к размаху сигнала ошибки составляет $\sim 1/30$. Учитывая ширину контура пропускания резонатора 3.5 кГц, для обеспечения относительной нестабильности на уровне 10^{-16} необходимо стабилизировать значения офсета на уровне 10^{-4} . Уменьшение значения офсета понижает требования к его стабильности.

На величину остаточной амплитудной модуляции могут оказывать влияние изменение температуры и акустические вибрации. Методы борьбы с этим видом шумов можно разделить на пассивные и активные. Пассивные направлены на минимизацию самой амплитудной модуляции. Устранить паразитные интерферометры можно выставлением оптических элементов под небольшим углом к оптическому пучку и использованием оптических изоляторов. Существенное подавление эталонных эффектов также достигается благодаря использованию акустооптического модулятора за счет смещения частоты и, следовательно, нарушения выполнения интерферометрических условий. Также можно добиться уменьшения величины модуляции, вызванной ЭОМом, используя для повышения чистоты поляризации призмы Глана. Наконец, величина амплитудной модуляции зависит от температуры кристалла ЭОМа, что приводит к необходимости ее стабилизации.

Если пассивные методы недостаточны, то может быть использована активная компенсация, схема которой приведена на рис. 5 [27]. Для детектирования величины модуляции используется отдельный фотодетектор, сигнал с которого демодулируется и используется в петле обратной связи. Компенсационный сигнал может использоваться либо при регулировании температуры кристалла, либо при подмешивании постоянной составляющей в радиочастотный модуляционный сигнал. Отдельная петля обратной связи стабилизирует интенсивность излучения.

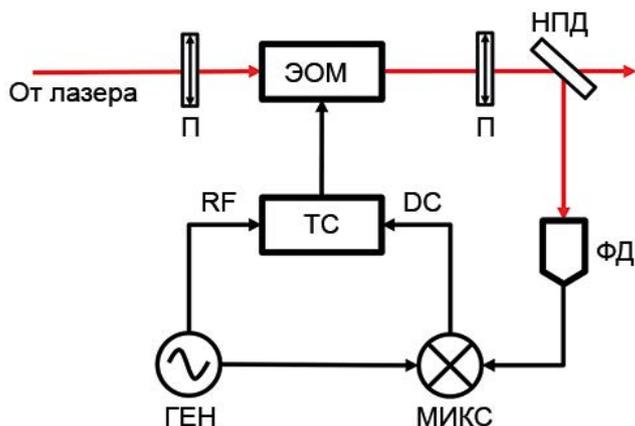


Рис. 5. Схема активной компенсации остаточной амплитудной модуляции. П – поляризатор, ЭОМ – электрооптический модулятор, НПД – неполяризационный светоделитель, ФД – фотодиод, МИКС – миксер, ГЕН – генератор, ТС – тройник смещения, RF – радиочастотный сигнал, DC – медленно меняющееся напряжение.

Шумы электроники

Флуктуации офсета пропорционально-интегрального усилителя

Как уже было сказано, для компенсации смещения точки привязки относительно центра контура пропускания в петле обратной связи к входному сигналу прибавляется соответствующее напряжение. Как правило, величина офсета составляет несколько десятков мВ, таким образом, с учетом указанного выше критерия требования постоянства значения офсетного напряжения составляют единицы мкВ.

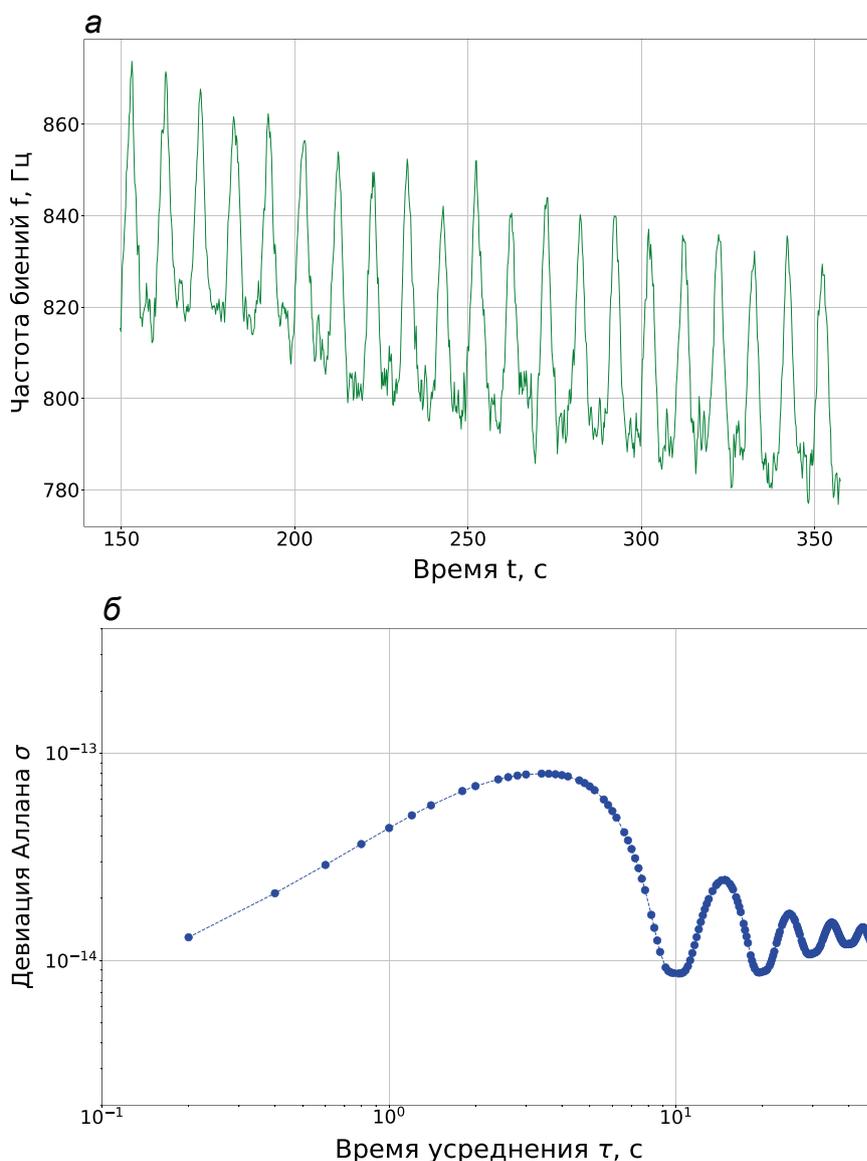


Рис. 6. Влияние модуляции управляющего напряжения фазовращателя: а – зависимость измеренной частоты биений от времени, для удобства показан сигнал после вычета частоты 20 МГц; б – зависимость относительной нестабильности частоты биений от времени усреднения после вычета линейного дрейфа частоты. Точки, соответствующие экспериментально измеренным данным, соединены кривой для наглядности.

Шумы фазовращателя

Зачастую для подстройки оптимальной фазы в схеме формирования сигнала ошибки Паунда – Дривера – Холла используется фазовращатель, управляемый напряжением. Нетрудно показать, что при наличии офсета в этом сигнале нестабильность фазы будет влиять на его величину и, таким образом, на стабильность сигнала. Для исследования величины этого эффекта в нашей системе мы приложили к управляющему входу фазовращателя напряжение 2 В (оптимальное для формирования сигнала ошибки), замодулированное на частоте 0.05 Гц с амплитудой 0.2 В. Зависимость частоты биений от времени приведена на *рисунке ба*. Период вариаций частоты, в силу квадратичной зависимости офсета от небольшой отстройки фазы, в два раза меньше периода качаний фазы. На *рисунке бв* приведена девиация Аллана для полученного сигнала. Хорошо заметны минимумы на временах 10 с, 20 с, 30 с и т. д.

Чувствительность значения частоты к малым изменениям управляющего сигнала в текущей конфигурации составляет около 2 кГц/В² или в относительных единицах 10⁻¹¹ 1/В² и, в случае нестабильного источника напряжения, может ограничивать итоговую стабильность частоты лазерной системы. Коэффициент отклика линейно зависит от величины офсета сигнала ошибки и, соответственно, данный эффект может быть подавлен уменьшением абсолютной величины офсета. Также возможно заменить фазовращатель кабелем подходящей длины для компенсации разности фаз.

Другими возможными шумами электроники, которые могут внести вклад в нестабильность систем, являются шумы используемых радиочастотных генераторов: использующихся в узле сличения систем для смещения вниз частоты сигнала биений; служащих опорными в схеме стабилизации волокна и других. Данные генераторы и счетчик ча-

стоты использовали в качестве референса сигнал от пассивного водородного лазера. Генератор, использующийся в методе ПДХ, не требует внешнего высокостабильного референса, так как его сигнал демодулируется в схеме и его потенциальная нестабильность не дает вклад в общую.

Шумы фотодетектора

Фундаментальное ограничение на стабильность привязки частоты лазера к частоте моды резонатора методом ПДХ определяется дробовым шумом фотодетектора. Зависимость относительной нестабильности, связанная с дробовым шумом, от времени усреднения τ выражается как

$$\sigma_y(\tau) = \frac{\Gamma}{\nu} \sqrt{\frac{h\nu P_0}{32\eta\tau P_c P_s}},$$

где Γ – ширина линии резонатора, ν – частота излучения, h – постоянная Планка, η – квантовая эффективность фотодетектора, P_0 – мощность излучения, падающего на фотодетектор, P_c – мощность излучения на частоте центральной компоненты, падающего на резонатор, P_s – мощность излучения на частоте боковой компоненты, падающего на резонатор [25]. В описанных системах типичные значения составляют $\Gamma = 3.5$ кГц, $\nu = 194$ ТГц, $\eta = 0.6$, $P_0 = 250$ мкВт, $P_c = 500$ мкВт, $P_s = 15$ мкВт, что соответствует нестабильности частоты. На существующем уровне развития высокостабильных резонаторов шумы фотодетекторов не являются ограничивающим фактором.

Шумы волоконной линии

При исследовании стабильности системы отдельное внимание необходимо уделить узлу сличения, так как он также может вносить вклад в нестабильность в измеряемый сигнал. В частности, оптическое волокно, используемое для доставки излучения к узлу (*рис. 3*), подвержено влиянию акустических вибраций и флуктуаций температуры и давления в лаборатории. Для измерения вклада фазовых шумов в оптоволокне и их компенсации используется стандартная интерферометрическая схема [27]. На *рисунке 7* (верхняя кривая) показана зависимость девиации Аллана от времени усреднения для волокна длиной 5 м, используемого в эксперименте.

Вклад фазовых шумов в относительную нестабильность измеряемого сигнала не превосходит 10⁻¹⁵ и имеет характерный максимум на временах порядка 20 с, обусловленный, предположительно, флуктуациями температуры окружения. Применение техники компенсации фазовых шумов позволяет существенно снизить этот вклад, как видно из нижней кривой *рисунка 7*: нестабильность составляет 10⁻¹⁸ на 1 с и 5·10⁻²¹ на 10³ с.

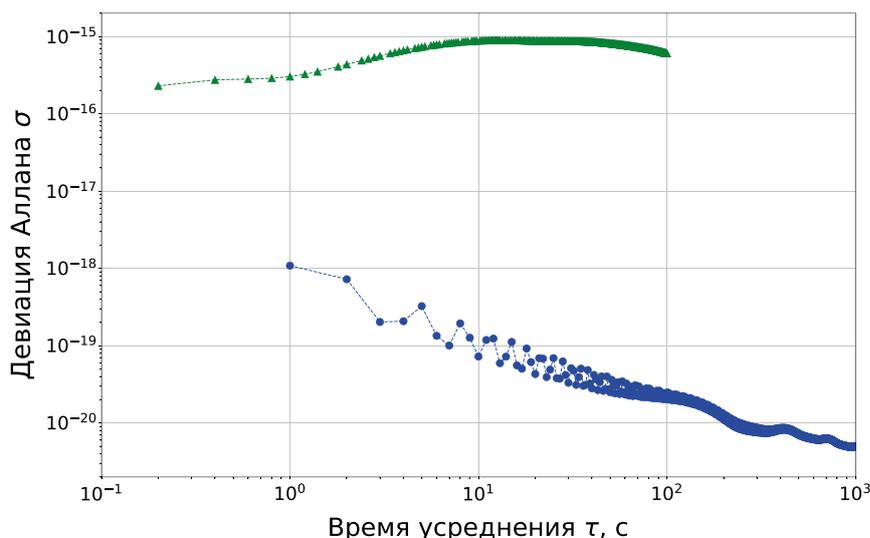


Рис. 7. Зависимость вклада оптоволокна в относительную нестабильность частоты биений от времени усреднения. Зеленые треугольники соответствуют передаче частоты по волокну без компенсации шумов, синие кружки – с активной системой компенсации. Точки, соответствующие экспериментально измеренным данным, соединены кривой для наглядности.

Заключение

Монокристаллический кремний – один из самых перспективных материалов для создания оптических резонаторов Фабри – Перо, используемых для стабилизации лазеров. Кремниевые резонаторы имеют крайне низкий фундаментальный предел нестабильности частоты, однако на пути к его достижению необходимо устранить ряд факторов, являющихся источниками дополнительных шумов. Аккуратное и последовательное их подавление позволит достичь предела нестабильности, соответствующего тепло-

вому шуму опорных резонаторов наших систем. Следующим логичным этапом на пути к еще большей относительной стабильности станет переход к кристаллическим покрытиям зеркал и гелиевым температурам, что откроет возможность создания универсальных ультрастабильных лазерных систем, имеющих широкий диапазон возможных применений, как прикладных, так и фундаментальных.

Литература

1. A. Beyer, L. Maisenbacher, A. Matveev, R. Pohl, K. Khabarova, A. Grinin, T. Lamour, D.C. Yost, T.W. Hänsch, N. Kolachevsky, T. Udem
Science, 2017, **358**(6359), 79. DOI: 10.1126/science.aah6677.
2. T. Rosenband, D.B. Hume, P.O. Schmidt, C.W. Chou, A. Brusch, L. Lorini, W.H. Oskay, R.E. Drullinger, T.M. Fortier, J.E. Stalnaker, S.A. Diddams, W.C. Swann, N.R. Newbury, W.M. Itano, D.J. Wineland, J.C. Bergquist
Science, 2008, **319**(5871), 1808. DOI: 10.1126/science.1154622.
3. P. Kwee, C. Bogan, K. Danzmann, M. Frede, H. Kim, P. King, J. Pödl, O. Puncken, R.L. Savage, F. Seifert, P. Wessels, L. Winkelmann, B. Willke
Opt. Express, 2012, **20**(10), 10617. DOI: 10.1364/oe.20.010617.
4. S. Kolkowitz, I. Pikovski, N. Langellier, M.D. Lukin, R.L. Walsworth, J. Ye
Phys. Rev. D, 2016, **94**(12), 124043. DOI: 10.1103/physrevd.94.124043.
5. A.D. Ludlow, M.M. Boyd, J. Ye, E. Peik, P.O. Schmidt
Rev. Mod. Phys., 2015, **87**(2), 637. DOI: 10.1103/RevModPhys.87.637.
6. A. Quessada, R.P. Kovacich, I. ne Courtyllo, A. Clairon, G. Santarelli, P. Lemonde
J. Opt. B Quantum Semiclassical Opt., 2003, **5**(2), 150. DOI: 10.1088/1464-4266/5/2/373.
7. S. Droste, T. Udem, R. Holzwarth, T.W. Hänsch
Comptes Rendus Phys., 2015, **16**(5), 524. DOI: 10.1016/j.crh.2015.03.011.
8. D.R. Gozzard, S.W. Schediwy, B. Stone, M. Messineo, M. Tobar
Phys. Rev. Appl., 2018, **10**(2), 024046. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.10.024046.
9. F. Riehle
Nat. Photonics, 2017, **11**(1), 25. DOI: 10.1038/nphoton.2016.235.
10. A. Derevianko
Phys. Rev. A, 2018, **97**(4), 042506. DOI: 10.1103/physrev.97.04250.
11. D.G. Matei, T. Legero, S. Häfner, C. Grebing, R. Weyrich, W. Zhang, L. Sonderhouse, J.M. Robinson, J. Ye, F. Riehle, U. Sterr
Phys. Rev. Lett., 2017, **118**(26), 263202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.263202.
12. S. Häfner, S. Falke, C. Grebing, S. Vogt, T. Legero, M. Merimaa, C. Lisdat, U. Sterr
Opt. Lett., 2015, **40**(9), 2112. DOI: 10.1364/OL.40.002112.
13. R.W.P. Drever, J.L. Hall, F.V. Kowalski, J. Hough, G.M. Ford, A.J. Munley, H. Ward
Appl. Phys. B, 1983, **31**(2), 97. DOI: 10.1007/bf00702605.
14. T. Kessler, T. Legero, U. Sterr
J. Opt. Soc. Am. B, 2012, **29**(1), 178. DOI: 10.1364/JOSAB.29.000178.
15. J. Alnis, A. Matveev, N. Kolachevsky, T. Udem, T.W. Hänsch
Phys. Rev. A, 2008, **77**(5), 053809. DOI: 10.1103/PhysRevA.77.053809.
16. C. A. Swenson
J. Phys. Chem. Ref. Data, 1983, **12**(2), 179. DOI: 10.1063/1.555681.
17. C. Hagemann, C. Grebing, T. Kessler, S. Falke, N. Lemke, C. Lisdat, H. Schnatz, F. Riehle, U. Sterr
IEEE Trans. Instrum. Meas., 2013, **62**(6), 1556. DOI: 10.1109/TIM.2013.2242597.
18. N. Ohmae, N. Kuse, M.E. Fermann, H. Katori
Appl. Phys. Express, 2017, **10**(6), 062503. DOI: 10.7567/APEX.10.062503.
19. W. Zhang, J.M. Robinson, L. Sonderhouse, E. Oelker, C. Benko, J.L. Hall, T. Legero, D.G. Matei, F. Riehle, U. Sterr, J. Ye
Phys. Rev. Lett., 2017, **119**(24), 243601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.243601.
20. J.M. Robinson, E. Oelker, W.R. Milner, W. Zhang, T. Legero,

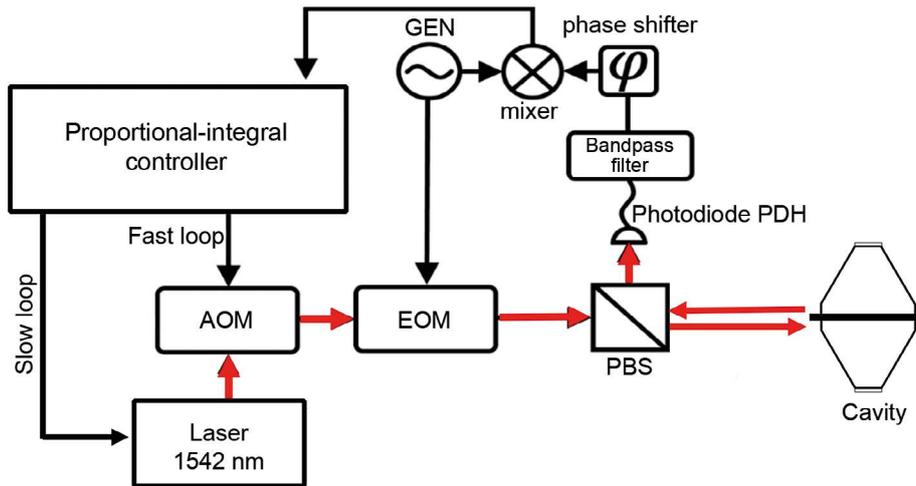


Fig. 2. Principal scheme of Pound – Drever – Hall method for laser frequency locking to Fabry – Perot cavity. AOM – acousto-optic modulator; EOM – electro-optic modulator; PBS – polarization beam splitter; GEN – generator. Half-wave and quarter-wave plates are not drawn.

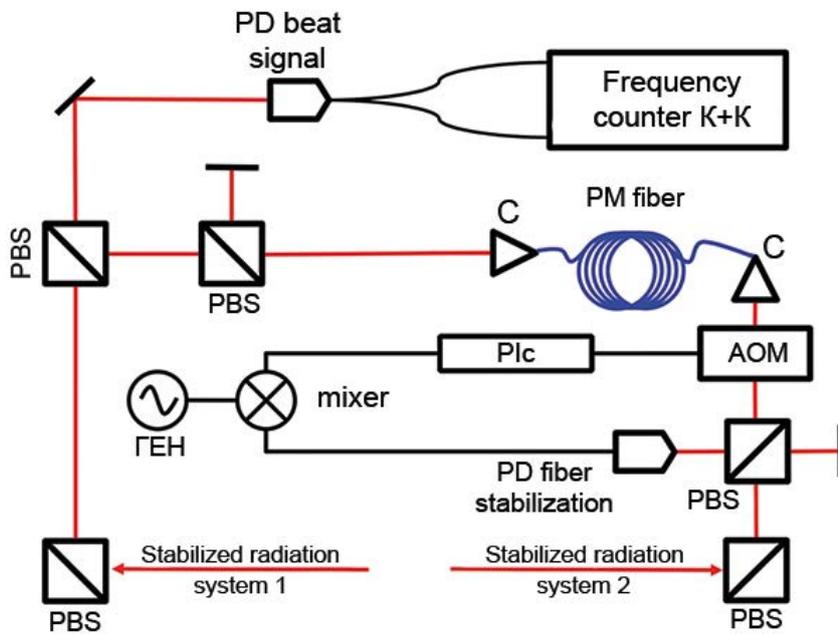


Fig. 3. Comparison scheme of two laser systems stabilized by silicon cavities. AOM – acousto-optic modulator; PIC – proportional-integral controller; PBS – polarization beam splitter; PM fiber – polarization-maintaining fiber; PD – photodiode; GEN – generator; C – collimator. Half-wave and quarter-wave plates are not drawn.

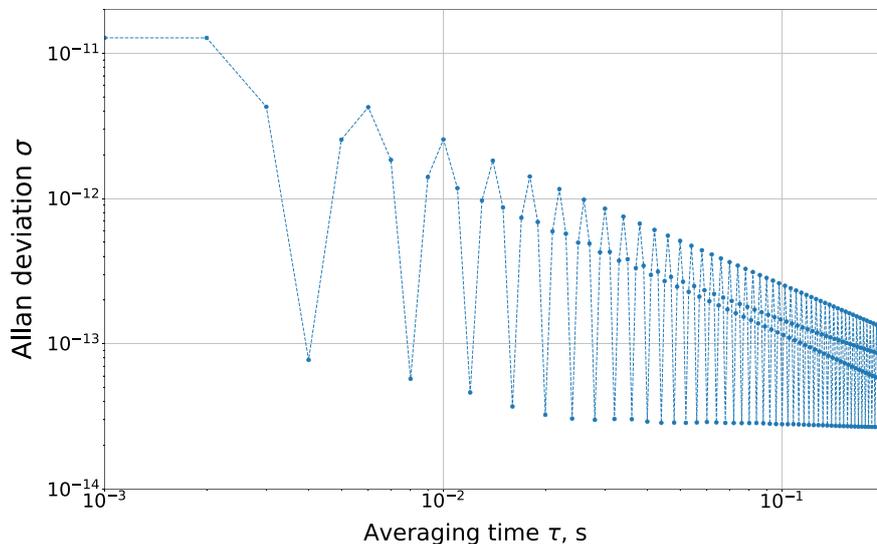


Fig. 4. The dependence of the relative instability of the beat frequency on the averaging time during acoustic exposure to one of the systems with a frequency of 250 Hz. Points corresponding to experimentally measured data are connected by a curve for illustrative purposes.

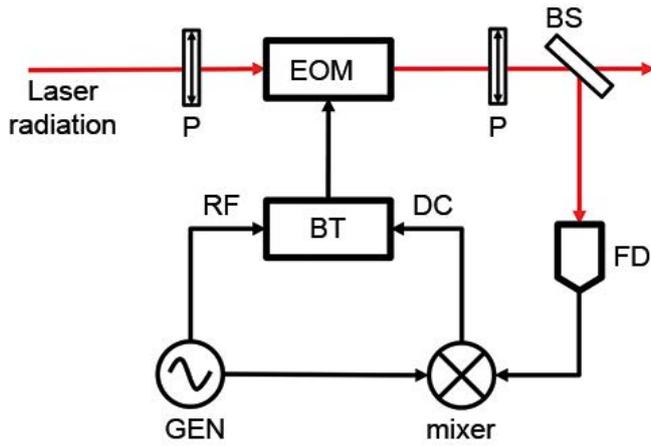


Fig. 5. Active compensation scheme for residual amplitude modulation (RAM). P – polarization plate; EOM – electro-optic modulator; BS – beam splitter; PD – photodiode; GEN – generator; BT – bias-tee; RF – radio frequency current; DC – low frequency current.

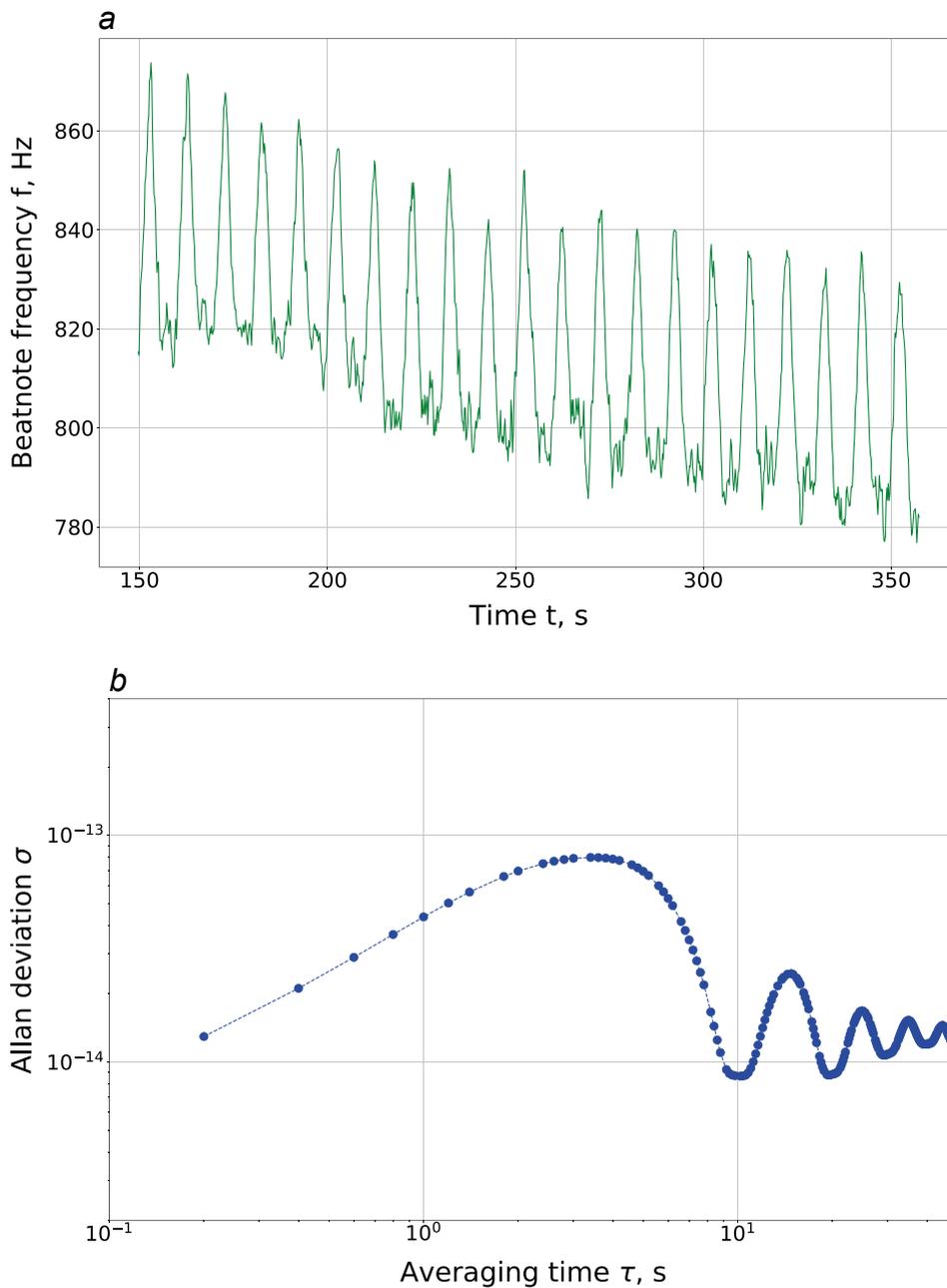


Fig. 6. The effect of the phase shifter control voltage modulation: a – dependence of the measured beat frequency on time; for ease of readability, the signal is shown after subtracting the frequency of 20 MHz; b – dependence of the beat frequency relative instability on the averaging time (the linear frequency drift was deducted). Points corresponding to experimentally measured data are connected by a curve for illustrative purposes.

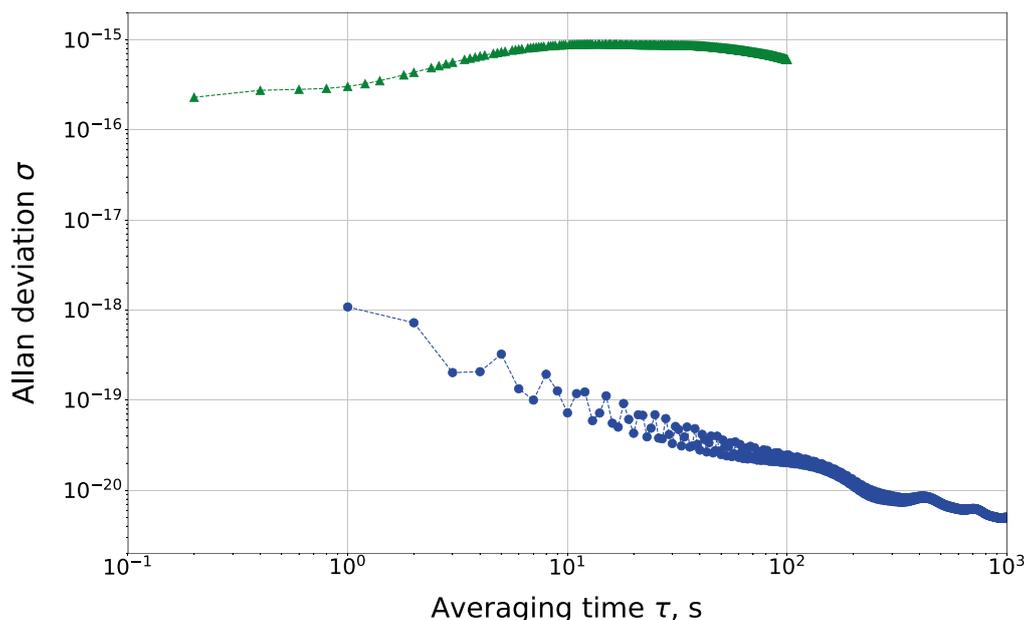


Fig. 7. Dependence of the optical fiber contribution to the beat frequency relative instability on the averaging time. Green triangles stand for uncompensated phase noises in fiber line, blue circles stand for active compensation turned on. Points corresponding to experimentally measured data are connected by a curve for illustrative purposes.

References

1. A. Beyer, L. Maisenbacher, A. Matveev, R. Pohl, K. Khabarova, A. Grinin, T. Lamour, D.C. Yost, T.W. Hänsch, N. Kolachevsky, T. Udem
Science, 2017, **358**(6359), 79. DOI: 10.1126/science.aah6677.
2. T. Rosenband, D.B. Hume, P.O. Schmidt, C.W. Chou, A. Brusch, L. Lorini, W.H. Oskay, R.E. Drullinger, T.M. Fortier, J.E. Stalnaker, S.A. Diddams, W.C. Swann, N.R. Newbury, W.M. Itano, D.J. Wineland, J.C. Bergquist
Science, 2008, **319**(5871), 1808. DOI: 10.1126/science.1154622.
3. P. Kwee, C. Bogan, K. Danzmann, M. Frede, H. Kim, P. King, J. Pöld, O. Puncken, R. L. Savage, F. Seifert, P. Wessels, L. Winkelmann, B. Willke
Opt. Express, 2012, **20**(10), 10617. DOI: 10.1364/oe.20.1010617.
4. S. Kolkowitz, I. Pikovski, N. Langellier, M.D. Lukin, R.L. Walsworth, J. Ye
Phys. Rev. D, 2016, **94**(12), 124043. DOI: 10.1103/physrevd.94.124043.
5. A.D. Ludlow, M.M. Boyd, J. Ye, E. Peik, P.O. Schmidt
Rev. Mod. Phys., 2015, **87**(2), 637. DOI: 10.1103/RevModPhys.87.637.
6. A. Quessada, R.P. Kovacic, I. ne Courtyllot, A. Clairon, G. Santarelli, P. Lemonde
J. Opt. B Quantum Semiclassical Opt., 2003, **5**(2), 150. DOI: 10.1088/1464-4266/5/2/373.
7. S. Droste, T. Udem, R. Holzwarth, T.W. Hänsch
Comptes Rendus Phys., 2015, **16**(5), 524. DOI: 10.1016/j.cry.2015.03.011.
8. D.R. Gozzard, S.W. Scheduling, B. Stone, M. Messineo, M. Tobar
Phys. Rev. Appl., 2018, **10**(2), 024046. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.10.024046.
9. F. Riehle
Nat. Photonics, 2017, **11**(1), 25. DOI: 10.1038/nphoton.2016.235.
10. A. Derevianko
Phys. Rev. A, 2018, **97**(4), 042506. DOI: 10.1103/physreva.97.042506.
11. D. G. Matei, T. Legero, S. Häfner, C. Grebing, R. Weyrich, W. Zhang, L. Sonderhouse, J.M. Robinson, J. Ye, F. Riehle, U. Sterr
Phys. Rev. Lett., 2017, **118**(26), 263202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.263202.
12. S. Häfner, S. Falke, C. Grebing, S. Vogt, T. Legero, M. Merimaa, C. Lisdat, U. Sterr
Opt. Lett., 2015, **40**(9), 2112. DOI: 10.1364/OL.40.002112.
13. R. W. P. Drever, J.L. Hall, F.V. Kowalski, J. Hough, G.M. Ford, A.J. Munley, H. Ward
Appl. Phys. B, 1983, **31**(2), 97. DOI: 10.1007/bf00702605.
14. T. Kessler, T. Legero, U. Sterr
J. Opt. Soc. Am. B, 2012, **29**(1), 178. DOI: 10.1364/JOSAB.29.000178.
15. J. Alnis, A. Matveev, N. Kolachevsky, T. Udem, T.W. Hänsch
Phys. Rev. A, 2008, **77**(5), 053809. DOI: 10.1103/PhysRevA.77.053809.
16. C. A. Swenson
J. Phys. Chem. Ref. Data, 1983, **12**(2), 179. DOI: 10.1063/1.555681.
17. C. Hagemann, C. Grebing, T. Kessler, S. Falke, N. Lemke, C. Lisdat, H. Schnatz, F. Riehle, U. Sterr
IEEE Trans. Instrum. Meas., 2013, **62**(6), 1556. DOI: 10.1109/TIM.2013.2242597.
18. N. Ohmae, N. Kuse, M.E. Fermann, H. Katori
Appl. Phys. Express, 2017, **10**(6), 062503. DOI: 10.7567/APEX.10.062503.
19. W. Zhang, J.M. Robinson, L. Sonderhouse, E. Oelker, C. Benko, J.L. Hall, T. Legero, D. G. Matei, F. Riehle, U. Sterr, J. Ye
Phys. Rev. Lett., 2017, **119**(24), 243601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.243601.
20. J.M. Robinson, E. Oelker, W.R. Milner, W. Zhang, T. Legero, D.G. Matei, F. Riehle, U. Sterr, J. Ye
Optica, 2019, **6**(2), 240. DOI: 10.1364/OPTICA.6.000240.
21. B. Shapiro, R.X. Adhikari, O. Aguiar, E. Bonilla, D. Fan, L. Gan, I. Gomez, S. Khandelwal, B. Lantz, T. MacDonald, D. Madden-Fong
Cryogenics, 2017, **81**, 83. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2016.12.004.
22. N.O. Zhadnov, A.V. Masalov, V.N. Sorokin, K.Y. Khabarova, N.N. Kolachevsky
Quantum Electron., 2017, **47**(5), 421. DOI: 10.1070/qel16351.
23. N.O. Zhadnov, G.A. Vishnyakova, K.S. Kudryarov, D.S. Kryuchkov, K.Y. Khabarova, N.N. Kolachevsky
Quantum Electron., 2019, **49**(5), 424. DOI: 10.1070/QEL17004.
24. N.O. Zhadnov, K.S. Kudryarov, D.S. Kryuchkov, I.A. Semerikov, K.Y. Khabarova, N.N. Kolachevsky
Quantum Electron., 2018, **48**(5), 425430. DOI: 10.1070/qel16654.
25. H. Shen, L. Li, J. Bi, J. Wang, L. Chen
Phys. Rev. A, 2015, **92**(6). DOI: 10.1103/physreva.92.063809.
26. W. Zhang, M.J. Martin, C. Benko, J.L. Hall, J. Ye, C. Hagemann, T. Legero, U. Sterr, F. Riehle, G.D. Cole, M. Aspelmeyer
Opt. Lett., 2014, **39**(7), 1980. DOI: 10.1364/OL.39.001980.
27. K.Y. Khabarova, K.S. Kudryarov, G.A. Vishnyakova, N.N. Kolachevsky
Quantum Electron., 2017, **47**(9), 794. DOI: 10.1070/QEL16471.

4D-структурная динамика переходного состояния: свободные молекулы, кластеры и нанокристаллы*

С.А. Асеев, Ю.А. Жабанов, А.А. Ищенко, В.О. Компанец, И.В. Кочиков,
А.Л. Малиновский, Б.Н. Миронов, А.А. Отлёттов, Е.А. Рябов, С.В. Чекалин

Изучение структурной динамики вещества с высоким пространственно-временным разрешением представляет новое направление современной науки и является необходимым шагом для понимания взаимосвязи между элементами триады «структура – динамика – свойство» в физике, химии, биологии и науке о материалах. Использование фемто- и аттосекундных лазерных импульсов как для возбуждения образца, так и для формирования синхронизированных с оптическими импульсами ультракоротких фотоэлектронных сгустков для зондирования вещества открыло возможность наблюдения когерентной динамики ядер и электронов в исследуемых образцах на необходимых пространственно-временных масштабах. С помощью лазерной спектроскопии можно определить энергетические состояния образца и проследить эволюцию этих состояний во времени. Однако извлечение структурной динамики вещества из этой информации в общем случае достигается косвенными, непрямими методами. В статье продемонстрированы прямые подходы к исследованию когерентной динамики ядер лазерно-возбужденного вещества в пространственно-временном континууме (4D), основанные на зондировании исследуемого объекта ультракороткими электронными или рентгеновскими импульсами, а также описана серия экспериментов, выполненных на сверхбыстром электронографе и просвечивающем электронном микроскопе в Институте спектроскопии РАН.

Ключевые слова: когерентная структурная динамика, дифракция электронов, неравновесные структурные переходы, промежуточные состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-11679).



АСЕЕВ
Сергей Анатольевич
Институт спектроскопии
РАН



ЖАБАНОВ
Юрий Александрович
Ивановский
государственный
химико-технологический
университет



ИЩЕНКО
Анатолий Александрович
профессор,
МИРЭА – Российский
технологический университет,
Институт тонких химических
технологий имени М.В. Ломоносова



КОМПАНЕЦ
Виктор Олегович
Институт спектроскопии
РАН



КОЧИКОВ
Игорь Викторович
Московский
государственный
университет
им. М.В. Ломоносова



МАЛИНОВСКИЙ
Александр Леонидович
Институт спектроскопии РАН



МИРОНОВ
Борис Николаевич
Институт спектроскопии
РАН



ОТЛЁТОВ
Арсений Андреевич
Ивановский
государственный
химико-технологический
университет



РЯБОВ
Евгений Артурович
профессор,
Институт спектроскопии РАН



ЧЕКАЛИН
Сергей Васильевич
профессор,
Институт спектроскопии
РАН

Введение

Исследование поведения вещества в пространственно-временном континууме на ультракоротких временных масштабах является необходимым шагом в объяснении и контроле далеких от равновесия процессов, явлений и функциональных возможностей различных систем. Сейчас понимание структурной динамики физических, химических и биологических процессов, которые отражают функциональные возможности исследуемых материалов, находится на достаточно ранней стадии вследствие ограниченной экспериментальной базы. Поэтому комплексное развитие методов изучения структурной динамики вещества в состояниях, далеких от равновесия, включая экстремальные, представляет огромный интерес для современного естествознания, а также будет служить экспериментальной основой для проверки перспективных подходов к описанию вещества в связке триады «структура – динамика – функция» [1–9].

Метод сверхбыстрой электронной дифракции (Ultrafast Electron Diffraction – UED), основанный на зондировании лазерно-индуцированных процессов импульсным электронным пучком ультракороткой длительности, обеспечивает одновременно высокое временное и пространственное на атомной шкале разрешение [8–14]. Следует отметить, что данный метод при компактном размере установок по сравнению с рентгеновскими лазерами на свободных электронах и в комбинации с фемтосекундной лазерной спектроскопией открывает уникальные возможности для проведения широкомасштабных исследований в области исследования структурной динамики вещества с высокой пространственно-временной детализацией.

Сейчас эта область исследований активно развивается (посмотрите, например, обзорную статью [15]). Создаваемый в Институте спектроскопии РАН (ИСАН) сверхбыстрый газофазный электронограф не имеет аналогов в России. В мире имеется всего несколько установок, близких по тематике. Наиболее значимые результаты в этой области исследований получены научной группой профессора М. Центуриона (M. Centurion, University of Nebraska, USA). Можно отметить его пионерские работы по UED с лазерно-ориентированными молекулами в молекулярных пучках [16]. Из последних работ этой группы следует отметить исследование влияния конического пересечения на фотодиссоциационную динамику в молекуле CF_3I [17]. Вместе с тем подчеркнем, что в литературе пока отсутствуют исследования по сверхбыстрой электронной дифракции с молекулярными кластерами.

Релятивистское моделирование распространения ультракоротких электронных импульсов

Временное разрешение метода UED [8, 9, 18, 19] в основном определяется длительностью электронных импульсов. Понимание динамики распространения электронов имеет решающее значение для проектирования технологий UED следующего поколения [20, 21]. Впервые распространение ультракороткого сгустка электронов было подробно рассмотрено в работе Б.Дж. Сивика с соавторами [22] с эффективным аналитическим решением, с дальнейшими улучшениями на случай более высоких плотностей заряда [23–26].

В нашей работе выполнены расчеты динамики распространения электронных импульсов в так называемой дрейфовой области, где на них не влияют внешние поля. Эта проблема подробно обсуждалась в работе [22], однако в этом исследовании не были учтены релятивистские эффекты. Хотя это и справедливо для электронных пучков с энергией 30 кэВ, обсуждаемых в работе, оказалось, что релятивистские эффекты проявляются сильнее, чем можно было ожидать, даже при 200–300 кэВ, а для импульсов с энергией порядка мегаэлектронвольт картина уширения импульса становится совершенно иной [26, 27]. Для удобства сравнения с упомянутой работой мы рассмотрим короткий электронный импульс с начальной длительностью 90 фс и диаметром электронного сгустка 0.5 мм. В этих условиях сгусток быстрых электронов напоминает плоский диск с размерами вдоль оси распространения около 27 мкм. Первоначальное распределение заряда предполагается гауссовым по всем трем координатам. Мы исследуем энергии электронов 30, 300 и 3 000 кэВ, охватывая диапазон энергий, в которых проявление релятивистских эффектов соответственно пренебрежимо мало, значительно и сильно. Эти энергии соответству-

ют скоростям электронов 0.328 м/с, 0.777 м/с, 0.989 м/с и релятивистскому фактору γ 1.0587, 1.587, 6.87 соответственно. Начальная дисперсия энергий в электронном пучке предполагалась на уровне 0.6 эВ.

Электронный пучок моделируется известными методами классической молекулярной динамики как система частиц [28, 29]; наше моделирование выполнено для $N = 1\ 000$ и $N = 10\ 000$ электронов. Пучок распространяется в течение определенного периода времени (от 1 до 4 нс); во время его распространения записываются параметры электронного распределения по координатам и скоростям. На заданном расстоянии, установленном в соответствии с выбранным временем распространения, регистрируются времена прихода ансамбля электронов, что дает временную протяженность электронного сгустка. В это же время определяется распределение электронов по энергиям, позволяющее вычислять неопределенность длины волны электрона в образце.

Число электронов в этом исследовании было ограничено доступной вычислительной мощностью; симуляция с 10^4 электронами требует 1.3 с на один временной шаг на персональном компьютере с параллельной обработкой. С некоторой незначительной корректировкой кода становится возможным моделирование до $N = 10^5$ электронов (заметим, что время моделирования возрастает как N^2).

Такое моделирование наглядно демонстрирует влияние пространственного заряда в зондирующем электронном пучке на возможность отображения движения атомов. Эта работа определяет фундаментальные пространственно-временные рамки для атомной визуализации с помощью электронного зондирования и дает простой инструмент для определения параметров, необходимых для достижения желаемого пространственно-временного разрешения с максимально возможным

отношением сигнала к шуму и/или контрастности изображения.

Как правило, из-за кулоновских сил электронный сгусток расширяется во всех направлениях и растет разброс энергий электронов. Однако в релятивистском случае мы ожидаем меньшего уширения распределения скоростей. Одна из причин заключается в том, что сила отталкивания электронов, движущихся в одном направлении, уменьшается из-за возрастающего влияния магнитного поля. Другая причина заключается в том, что электроны большой энергии имеют большую массу и, следовательно, их ускорение меньше. Эти факторы, взятые вместе, уменьшают отталкивающее ускорение в несколько раз для электронов, движущихся параллельно, и даже с большим коэффициентом γ^5 для электронов, следующих друг за другом по одной и той же траектории. Данный эффект также зависит и от формы электронного импульса.

Результаты нерелятивистского моделирования в сравнении с релятивистским показаны на *рис. 1* и *2*. Приводим данные для импульса, содержащего $N = 10\ 000$ электронов для энергий 30 кэВ, 300 кэВ и 3 МэВ.

Отметим, что даже в нерелятивистском приближении результаты моделирования кардинально отличаются для разных энергий; это объясняется тем, что при фиксированной длительности начального импульса его геометрическая длина возрастает для высокоэнергетического сгустка электронов, а кулоновское взаимодействие (при равном числе электронов в сгустке) уменьшается из-за больших средних расстояний между электронами. Уменьшение длительности импульса для случаев с высокой энергией является значительным; это уменьшение становится еще более существенным, если зафиксировать длину, а не время распространения.

Тот же эффект, хотя и в меньшем масштабе, наблюдается для зависимости диаметра электронного сгустка от времени распространения (*рис. 2*). В этом случае нерелятивистское решение дает одинаковые результаты для разных энергий.

Такое поведение размеров электронного сгустка в продольном и поперечном направлениях можно понять из анализа дисперсии скоростей электронов при распространении (*рис. 3*).

Ясно видно, что дисперсия скоростей при низких энергиях близка к изотропной, а дисперсия аксиальной скорости для высоких энергий подавляется в гораздо большей степени, чем дисперсия радиальной скорости. Оба этих эффекта не учитываются в нерелятивистском моделировании.

Качественно совершенно очевидно, что во время распространения исходный импульс расширяется

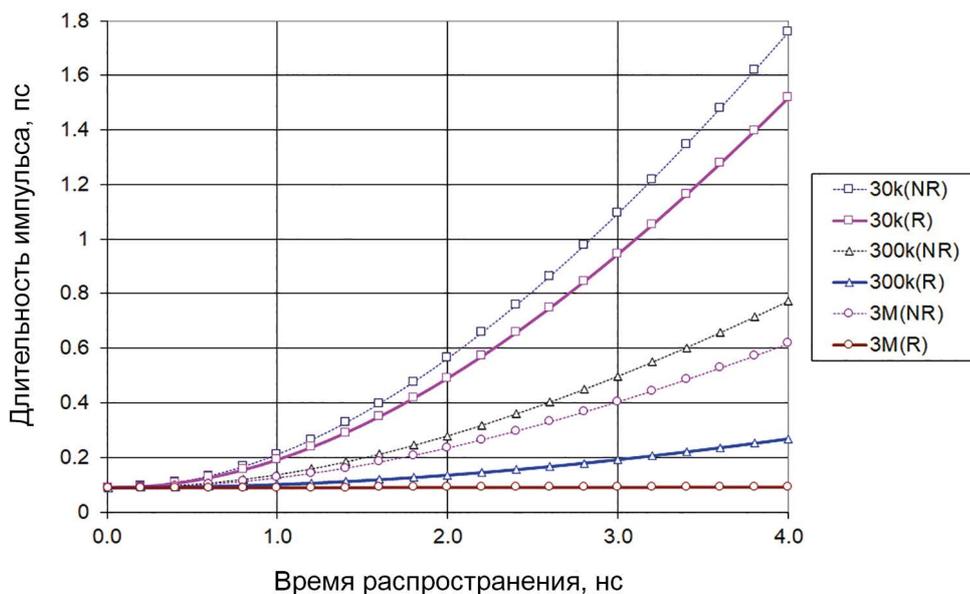


Рис. 1. Длительность импульса для разных моделей и энергий. Результаты, полученные с учетом релятивистских эффектов, показаны сплошными линиями, статическая кулоновская модель – пунктирными линиями. Энергии соответствуют 30 кэВ (квадраты), 300 кэВ (треугольники) и 3 МэВ (кружки).

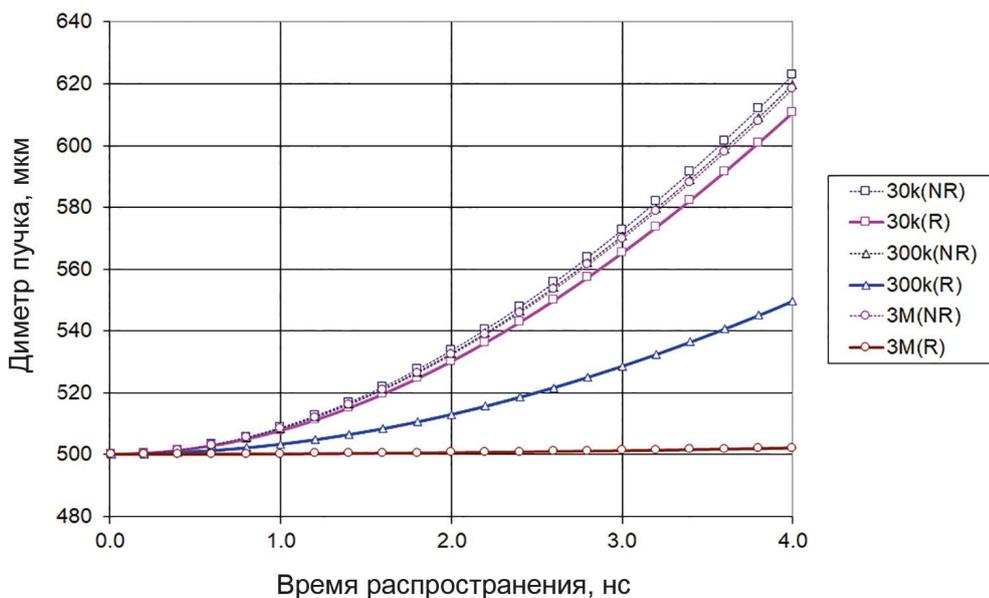


Рис. 2. Диаметр электронного сгустка для разных моделей и энергий.

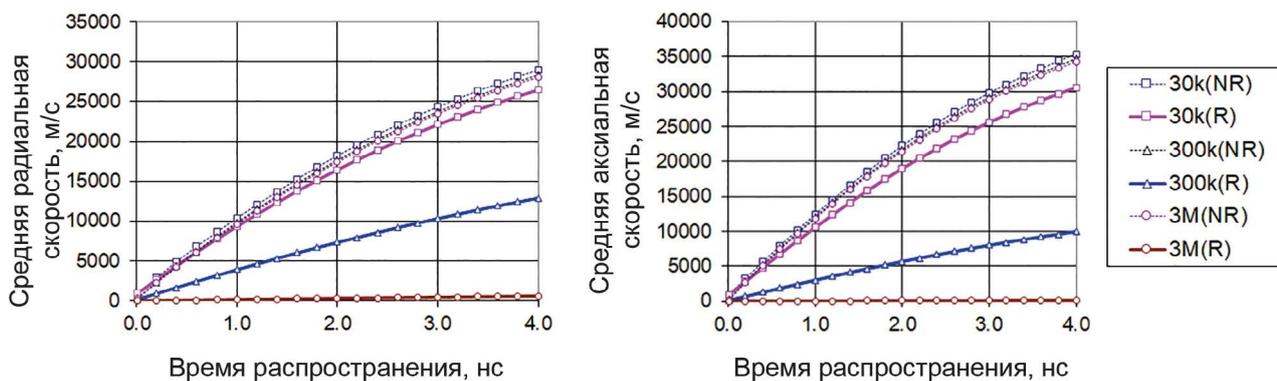


Рис. 3. Средние аксиальные и радиальные скорости электронов в электронном сгустке при распространении. Аксиальная скорость соответствует дисперсии исходной скорости.

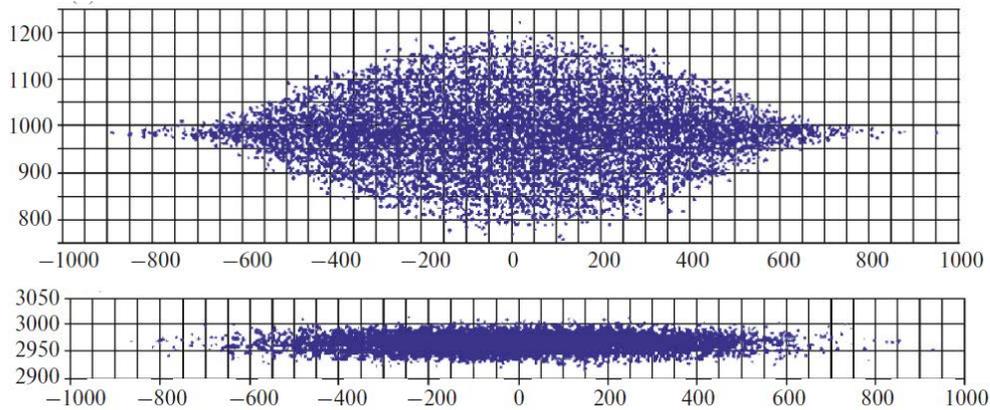


Рис. 4. Форма импульса с 10 000 электронов после распространения в течение 4 нс: для импульса 30 кэВ (верхний) и 3 МэВ (нижний). Все размеры указаны в мкм.

во всех направлениях. Как правило, метод прямого моделирования позволяет получить гораздо более подробную информацию о динамике пучка, чем обычные приблизительные оценки, хотя и за счет значительных вычислительных затрат. В качестве примера мы приводим два вида импульса, рассчитанного для энергий 30 кэВ и 3 МэВ (рис. 4).

Численное моделирование позволяет исследовать эволюцию электронной плотности при распространении электронного сгустка. В случае равномерно заряженных шарообразных сгустков было обнаружено, что форма электронного облака и равномерное распределение заряда сохраняются; этот вывод подтверждается прямым молекулярнодинамическим моделированием [30, 31]. Однако недавнее исследование электронного облака с начальным распределением плотности Гаусса показало, что профиль электронной плотности в конечном итоге меняет свою форму, причем максимумы плотности заряда возникают в периферийных областях облака [23]. Эти результаты мы проверили путем моделирования динамики распространения электронных пучков с энергиями 100 и 300 кэВ. Наши расчеты включали различные начальные условия, в том числе сфероидальные и цилиндрические формы с однородной электронной плотностью и гауссовским распределением. На следующих рисунках показан радиальный про-

филь плотности и распределение электронов в срезе из середины электронного сгустка с начальным диаметром 0.1 мм и энергией 100 кэВ (рис. 5 и 6).

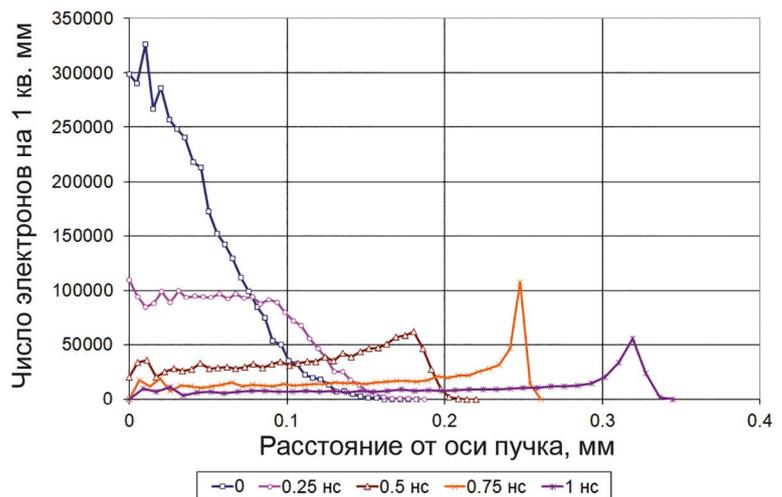


Рис. 5. Распределение плотности электронов по электронному сгустку в процессе его распространения. Начальное распределение электронов гауссово, сгусток содержит 50 000 электронов.

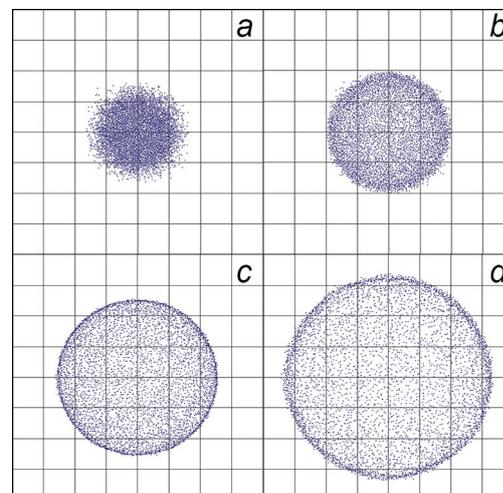


Рис. 6. Распределение 5 000 электронов в слое, вырезанном из середины электронного сгустка после распространения в течение: а - 0.25 нс, б - 0.5 нс, с - 0.75 нс, d - 1 нс. Сторона каждого квадрата равна 0.1 мм.

Моделирование с равномерным начальным распределением приводит к соответствующим образом масштабированным однородным профилям плотности. Наше моделирование с гауссовым начальным распределением подтверждает результаты работ [27, 31]. Эксперименты с меньшим числом электронов ($N = 10\ 000$ и $2\ 000$) показывают, что уширение пучка и появление ударной волны плотности происходят медленнее, но в остальном существенные особенности процесса остаются неизменными.

Существует простая теория, предсказывающая удлинение электронного импульса из-за отталкивания электронов [22]. Расплывание отдельного импульса основано на вычислении среднего поля электронов, действующего на один выбранный электрон на переднем или заднем фронте импульса. Сначала вычислим электрический потенциал заряженного диска на его оси симметрии:

$$V(z) = \frac{Ne^2}{2\pi\epsilon_0 a^2} \left(\sqrt{z^2 + a^2} - z \right), \quad (1)$$

где a – радиус диска; координата z измеряется от центра диска, l – толщина диска. Для электрона на переднем крае диска ($z = l/2$) ускоряющая электрическая сила равна:

$$m \frac{dv_z}{dt} \Big|_{z=l/2} = \frac{Ne^2}{2\pi\epsilon_0 a^2} \left[1 - \frac{l}{\sqrt{l^2 + 4a^2}} \right]. \quad (2)$$

В то же время длина электронного сгустка (взятого как расстояние между электронами на переднем и заднем краях диска) удовлетворяет условию:

$$\frac{dl}{dt} = 2v_z.$$

Эта модель была применена к нерелятивистскому случаю с небольшими изменениями для учета различных форм электронного сгустка. Действительно, уравнение (1) было выведено для равномерно заряженного диска с радиусом a . Если принять гауссовское распределение плотности заряда:

$$\rho(r) = \frac{Q}{2\pi a^2} e^{-r^2/2a^2},$$

то потенциал на оси z определяется из соотношения:

$$V(z) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 a^2} e^{z^2/2a^2} \int_z^\infty e^{-u^2/2a^2} du = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 a} \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{z^2/2a^2} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{a\sqrt{2}} \right),$$

который дает для электрического поля:

$$E(z) = -\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 a^2} \left[1 - \frac{z}{a} \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{z^2/2a^2} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{a\sqrt{2}} \right) \right];$$

здесь $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$.

Значение силы отталкивания $eE(z)$ использовалось вместо правой части в уравнении (2). Мы обнаружили удовлетворительное согласие аналитической схемы с нерелятивистским численным моделированием, хотя эффективное число электронов, которое было принято равным $N/2$ в работе [22], для лучшего соответствия было изменено на $N/3.5$. Это различие является результатом более сильного экранирования заряда для распределения Гаусса и, кроме того, некоторого отличия в определении длительности импульса.

Самый простой способ распространения этой аналитической модели на релятивистский случай – переход в систему координат, движущуюся с импульсом (где применима нерелятивистская аппроксимация) с последующим обратным переходом в лабораторную систему отсчета. Рассмотрим два электрона на переднем и заднем фронтах электронного импульса. Введем функцию $L_0(l_0, t)$, которая является решением нерелятивистского уравнения (2) с начальными условиями $l(0) = l_0$, $v(0) = 0$.

В начальный момент в лабораторной системе координаты электронов: $z_1 = z_0$, $z_2 = -z_0$, где $z_0 = \frac{1}{2}L_0(l_0, t)$, а скорости равны скорости облака. В системе отсчета электронного сгустка координаты соответствуют γz_0 и $-\gamma z_0$ в моменты времени $t'_1 = -t_0$, $t'_2 = t_0$, $t_0 = \gamma V z_0 / c^2$. Решение уравнений движения в этой движущейся системе отсчета дает:

$$z'_1(t') = \frac{1}{2} L_0(\gamma l_0, t' - t'_0),$$

$$z'_2(t') = -\frac{1}{2} L_0(\gamma l_0, t' + t'_0).$$

Временная поправка t_0 фактически не существенна, поскольку в системе электронного сгустка $t_0 = \gamma \beta z_0 c \sim \sim 0.01 \text{ пс}$ (для длины электронного сгустка 30 мкм), и наш временной масштаб намного превышает это значение. В результате получаем:

$$z'_1(t') = -z'_2(t') = \frac{1}{2} L_0(\gamma l_0, t').$$

Вернувшись в лабораторную систему отсчета в момент t , получим:

$$z_1(t_1) = \gamma(z_1'(t') + Vt'),$$

$$z_2(t_2) = \gamma(z_2'(t') + Vt'),$$

$$t_1 = \gamma(t' + Vz_1'/c^2),$$

$$t_2 = \gamma(t' - Vz_2'/c^2).$$

Координаты электронов снова получаются в разные моменты времени. Выберем средний момент времени:

$$t = \frac{t_1 + t_2}{2} = \gamma t' + \gamma \frac{V}{c^2} (z_1' + z_2') \approx \gamma t'$$

и вычислим положения электронов в это время, предполагая, что скорости электронов лишь незначительно отличаются от скорости электронного сгустка:

$$\begin{aligned} z_1(t) &= z_1(t_1) - \frac{v_1(t_1)\gamma Vz_1'}{c^2} \approx \\ &\approx \gamma(z_1'(t') + Vt') - \beta^2 \gamma z_1' = \frac{z_1'}{\gamma} + \gamma Vt'; \\ z_2(t) &= z_2(t_2) + \frac{v_2(t_2)\gamma Vz_2'}{c^2} \approx \\ &\approx \gamma(z_2'(t') + Vt') - \beta^2 \gamma z_2' = \frac{z_2'}{\gamma} + \gamma Vt'. \end{aligned}$$

Тогда получим длину электронного сгустка:

$$\begin{aligned} l(t) &= z_1(t) - z_2(t) = \frac{1}{\gamma} (z_1'(t') - z_2'(t')) = \\ &= \frac{1}{\gamma} L_0(\gamma l_0, t') = \frac{1}{\gamma} L_0(\gamma l_0, \frac{t}{\gamma}). \end{aligned}$$

Здесь введено время в лабораторной системе t вместо времени t' в системе отсчета, связанной с импульсом. В результате мы можем написать релятивистское соотношение:

$$L(l_0, t) = \frac{1}{\gamma} L_0(\gamma l_0, \frac{t}{\gamma}). \quad (3)$$

Как видно, релятивистский фактор γ входит в это уравнение тремя различными способами, и каждый из них приводит к уменьшению длительности импульса при увеличении γ .

На рис. 7 показано очень хорошее соответствие результатов, получен-

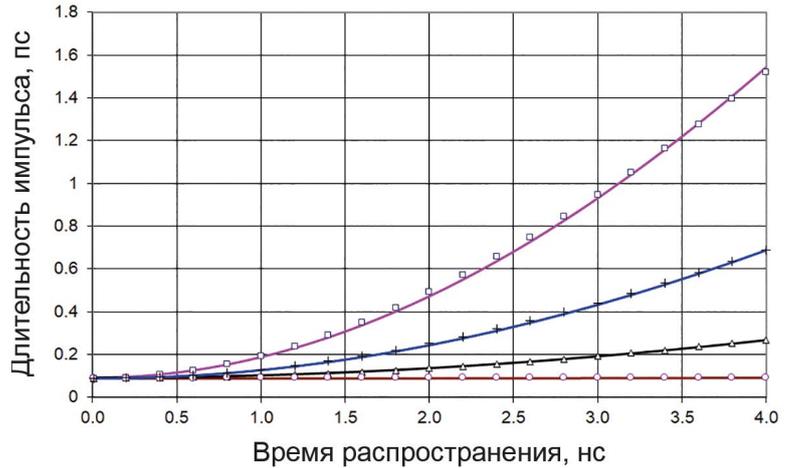


Рис. 7. Длительность электронного импульса, полученная при моделировании (квадраты – 30 кэВ, кресты – 100 кэВ, треугольники – 300 кэВ, круги – 3 МэВ). Сплошные линии показывают оценки согласно уравнению (3).

ных при численном моделировании и вычисленных с использованием уравнения (3).

Таким образом, нерелятивистское приближение удовлетворительно применимо для моделирования удлинения и уширения коротких электронных импульсов при энергиях 30 кэВ и ниже. Однако результаты такого моделирования могут быть ошибочными для промежуточных энергий (300 кэВ), а для быстрых релятивистских пучков (3 МэВ) они становятся совершенно неправильными.

Использование импульсов энергии высоких энергий (> 300 кэВ) приводит к почти полному исчезновению отталкивающего кулоновского эффекта. Дисперсия скоростей электронов также становится значительно ниже при высоких энергиях. Для электронов с энергией 3 МэВ длительность электронного импульса, а также его радиус заметно не меняются даже после движения в течение 4 нс, что соответствует расстоянию 1.2 м. Даже при 300 кэВ уширение длительности импульса пренебрежимо мало до времени распространения 1 нс (или расстояния 0.2 м).

Наблюдение когерентных оптических фоонов в пленках сурьмы методом UED

В отличие от чисто оптических методов подходы, основанные на дифракции электронов или рентгеновского излучения, позволяют получить прямую информацию о динамике структуры вещества с высоким пространственным разрешением непосредственно из наблюдаемой, зависящей от времени дифракционной картины [8, 9, 18, 19]. Регистрация временного поведения интенсивности рассеяния электронов или рентгеновского излучения обеспечивает возможность наблюдения когерентной динамики атомов в пределах элементарной ячейки при воздействии на образец мощными лазерными импульсами.

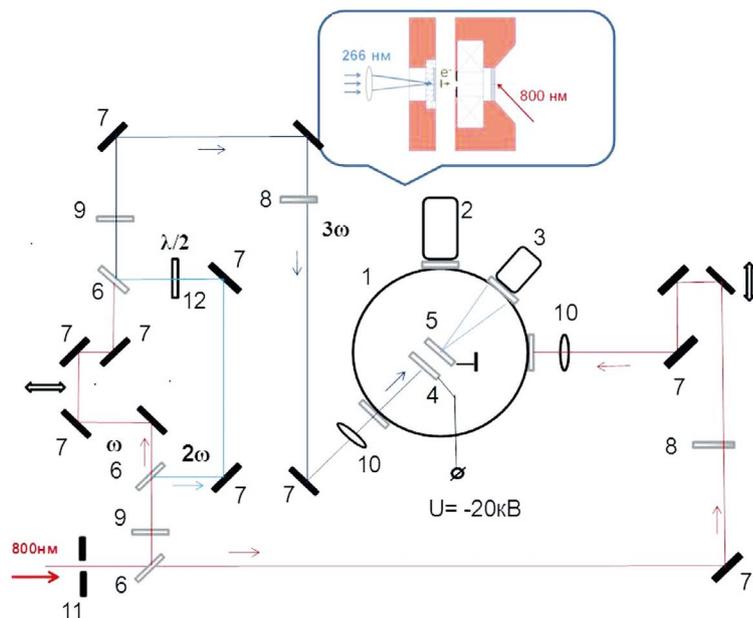


Рис. 8. Схема установки метода сверхбыстрой электронной дифракции (ultrafast electron diffraction – UED) с фемтосекундным разрешением: 1 – вакуумная камера, 2 – турбомолекулярный насос, 3 – усилитель электронного тока на основе микроканальной пластины (МКП) и прибора с зарядовой связью (ПЗС-камеры), 4 – серебряный фотокатод, 5 – анод + мишень, 6 – делители лазерного излучения, 7 – зеркала, 8 – ослабитель излучения, 9 – преобразователи лазерного излучения во II и III гармоники, 10 – линзы, 11 – диафрагма, 12 – вращатель плоскости поляризации лазерного излучения. На вставке показаны основные детали установки метода UED. Длина пробега электронов от катода до образца равна 12 мм.

В работе [32] методом оптического возбуждения-зондирования наблюдались согласованные колебания атомов монокристалла висмута (когерентные фононы). Как показано в настоящей работе, когерентные оптические колебания решетки в полуметалле можно изучать напрямую, методом сверхбыстрой электронной дифракции. Напомним, что пространственная решетка сурьмы Sb относится к ромбоэдрической системе $A7$ с двумя атомами в элементарной ячейке [33]. Насколько нам известно, ранее метод UED использован для наблюдения только низкочастотных когерентных акустических

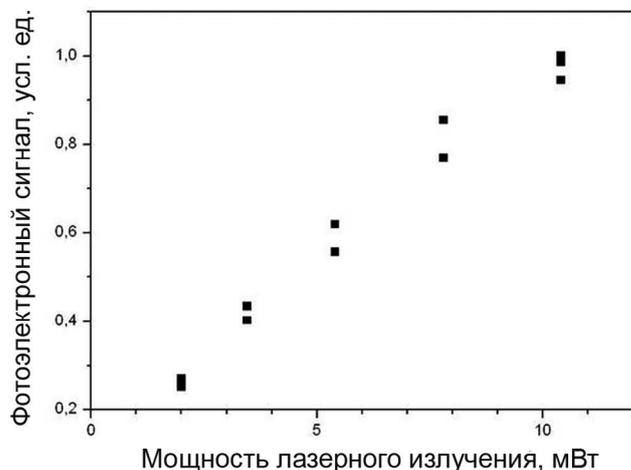


Рис. 9. Зависимость фотозлектронного тока от мощности лазерного излучения ($\lambda = 266$ нм), облучающего фотокатод.

фононов в тонкопленочных образцах висмута Bi [34, 35] и алюминия Al [36]. Схема фемтосекундного электронографа показана на рис. 8.

В качестве накачки использована основная частота фемтосекундного $Ti:Sa$ -лазера с длиной волны $\lambda_1 = 800$ нм. В качестве зондирующего пучка – фотоэлектронный пучок, формируемый при облучении полупрозрачного фотокатода, тонкой пленки серебра, третьей гармоникой от этого же задающего лазера с длиной волны $\lambda_2 = 266$ нм. Основным исследуемым образцом являлась пленка сурьмы толщиной ~ 30 нм, приготовленная термическим напылением в вакууме на углеродную подложку, применяемую в просвечивающей электронной микроскопии. Однако для сопутствующих измерений использована медная мелкоячеистая сетка, покрытая тонким слоем золота, с размером ячейки 60 мкм. Сетка получена из углеродной подложки после механического устранения углеродного слоя с ее поверхности.

Кинетическая энергия фотоэлектронов определялась ускоряющим электростатическим потенциалом и могла варьироваться. При энергии 20 кэВ диаметр фотоэлектронного пучка в области исследуемого образца составлял ~ 100 мкм. В качестве фокусирующей системы использовалась линза на основе постоянного магнита, адаптированная под используемую энергию электронного пучка. Прошедший сквозь исследуемое вещество электронный пучок регистрировался позиционно-чувствительной схемой на основе сдвоенного МКП, люминофора и ПЗС-камеры.

Работа выхода для поликристаллического серебра равна ~ 4.3 эВ, что несколько меньше энергии кванта (4.5 эВ), соответствующего третьей гармонике $Ti:Sa$ -лазера. Это приводит к линейному фотоэффекту, что подтверждается полученными нами результатами, приведенными на рис. 9.

Для энергии электронов, отличающейся от 20 кэВ, электронный пучок перестает быть плоскопараллельным, что позволяет перевести прибор в режим просвечивающей электронной микроскопии, но с невысоким пространственным разрешением. Реализация этого продемонстрирована на *рис. 10*.

Для экспериментов в области UED необходимо найти пространственно-временное перекрытие лазерного импульса накачки и фотоэлектронного зондирующего импульса в области образца. Для этого создавалась плазма в результате облучения золотой сетки сфокусированным фемтосекундным лазерным импульсом с плотностью энергии около 4 мДж/см², что за счет рассеяния электронов (*рис. 11*) позволило установить начальную точку отсчета.

Далее золотая сетка была заменена на образец тонкой пленки сурьмы. Для генерации фононов лазерное излучение с плотность энергии 1.5 мДж/см² падало на исследуемый образец под углом 45°. На *рис. 12* показана полученная электронограмма пленки Sb. Наличие ярких рефлексов однозначно свидетельствует о поликристаллической природе используемого материала.

Симметрия рефлексов на электронограмме (*рис. 12*) показывает, что ось C_3 кристалла направлена вдоль зондирующего луча (и перпендикулярно поверхности пленки). Сравнение расчета с экспериментом представлено на *рис. 13*. При выбранных параметрах съемки (расстояние от образца до детектора ~200 мм, радиус детектора ~20 мм, длина волны электронов $\lambda_{эВ} = 0.0859 \text{ \AA}$) диапазон регистрируемых параметров рассеяния $s = (4\pi/\lambda_{эВ}) \cdot \sin(\theta/2)$, где θ – угол рассеяния, находится в интервале $0 < s < 7 \text{ \AA}^{-1}$. В этот диапазон попадает рассеяние от трех систем плоскостей (110), (300) и (220) (в гексагональной системе), для которых рассчитанные значения максимумов интенсивности лежат при

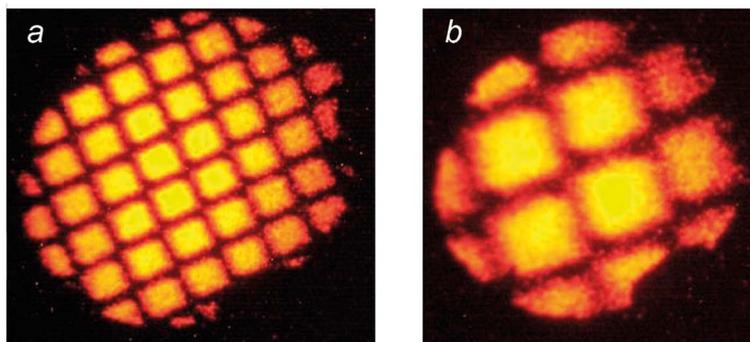


Рис. 10. Изображения золотой сетки (размер ячейки 60 мкм), полученные в режиме динамической просвечивающей фотоэлектронной микроскопии (Dyna^{tic} Transmission Electron Microscopy – DTEM), при энергии фотоэлектронов 4 кэВ (а) и 6 кэВ (б). При энергии электронных сгустков 20 кэВ изображение золотой сетки трансформируется в «точку» с характерным диаметром ~100 мкм.

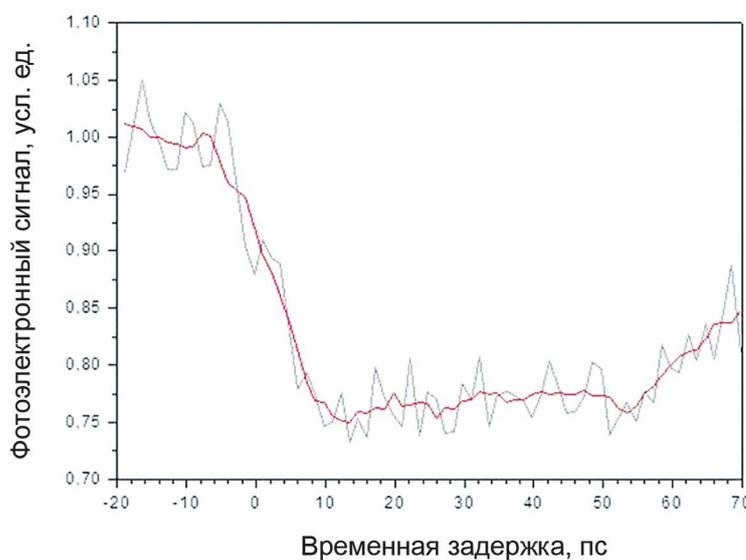


Рис. 11. Сигнал от сгустка фотоэлектронов, пролетающих сквозь лазериндуцированную плазму, в зависимости от задержки во времени между мощным лазерным импульсом, создающим плазму, и электронным сгустком, формируемым на фотокатоде в результате одноквантового фотоэффекта.

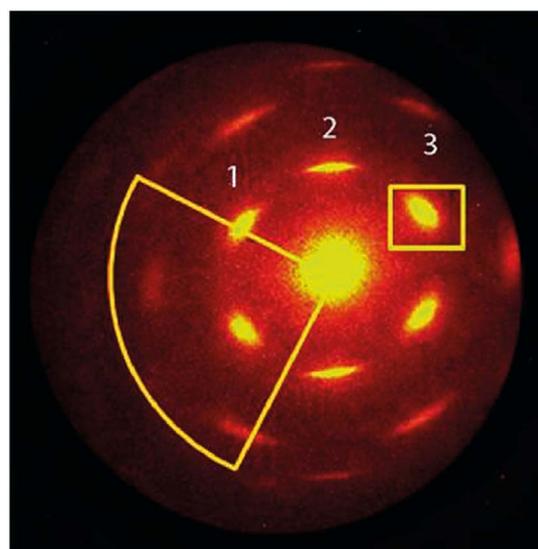


Рис. 12. Дифракционная картина пленки сурьмы (~30 нм), зарегистрированная методом UED с временным разрешением ~300 фс. Прямоугольником и сектором показаны анализируемые области дифракционной картины.

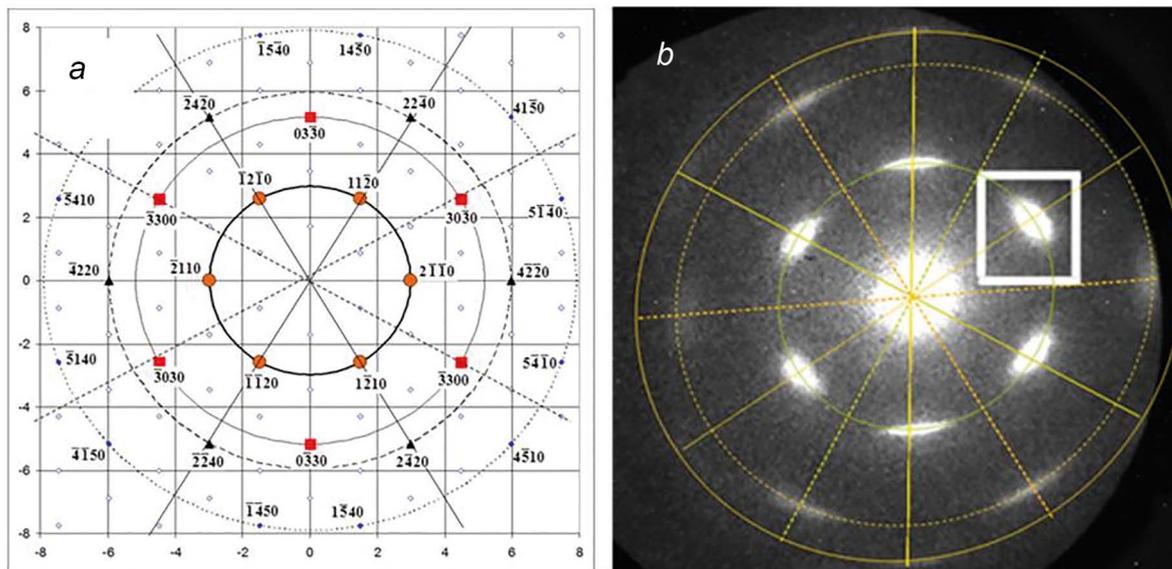


Рис. 13. Рассчитанные (а) и наблюдаемые (b) положения рефлексов (обозначения рефлексов приведены в гексагональной системе; координаты даны в единицах \AA^{-1}).

$s = 2.982; 5.165$ и 5.964 \AA^{-1} соответственно, а отношение интенсивностей составляет $5.2:1.5:1$.

Эллиптичность электронограмм составляет 1.075 и определяется наклоном кристалла и плоскости детектора к направлению зондирующего луча.

Дифракционные максимумы наблюдаются на фоне гладкого диффузного рассеяния, вызванного в основном тепловыми колебаниями атомов кристалла, усредняемыми в условиях эксперимента. На рис. 14 приведены радиальные профили интенсивности для сечения, проходящего через рефлекс, и для сечения, где наблюдается только диффузное рассеяние. Эти данные получены непосредственно

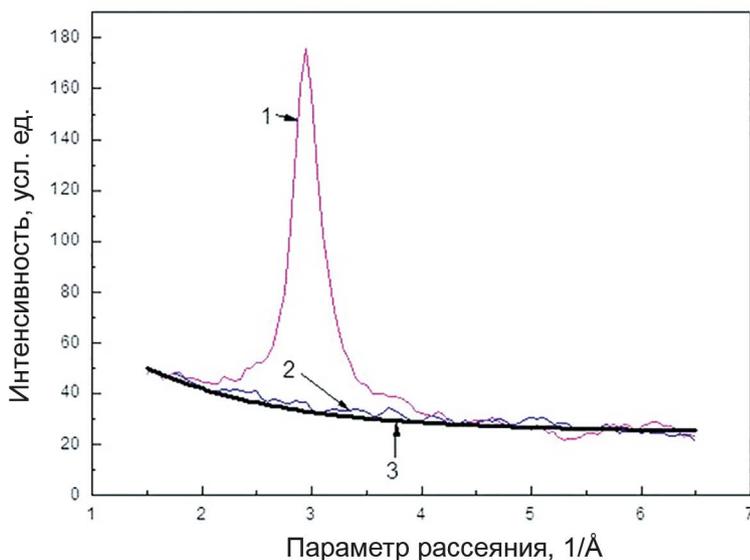


Рис. 14. Соотношение дифракционного и теплового диффузного рассеяния. Представлены радиальные профили интенсивности для сечения, проходящего через рефлекс (1 – фиолетовая линия), и для сечения, где наблюдается только диффузное рассеяние (2 – синяя линия). Гладкая кривая (3 – черная линия) рассчитана по теории Дебая – Уоллера.

из эксперимента. Гладкая кривая на рисунке рассчитана по теории Дебая – Уоллера. Наблюдается хорошее согласие эксперимента с расчетом (кривые 2 и 3 на рис. 14).

В эксперименте измерялась интенсивность как отдельных рефлексов 1, 2 и 3, так и интегральный сигнал в секторе на рис. 13 как функция задержки между каналом возбуждения и зондирования. Сканирование зондирующего фотоэлектронного импульса осуществлялось с помощью линии задержки с шагом 60 фс . Измеренные таким образом значения интенсивности нормировались на величину интенсивности соответствующих рефлексов в отсутствие оптического возбуждения. Полученные результаты приведены на рис. 15. Отметим, что в момент лазерного возбуждения наблюдается резкий спад ($\sim 300 \text{ фс}$) дифракционного сигнала, который особенно отчетливо проявляется на рис. 15d.

Подобный спад наблюдался в экспериментах по сверхбыстрой электронной дифракции в пленках висмута в некогерентном отклике, связанном с эффектом Дебая – Уоллера, обусловленного ростом среднеквадратичного стохастического смещения атомов после возбуждения образца. Однако (наряду с до-

вольно сложной последующей динамикой) можно выделить явно выраженную осциллирующую компоненту с периодом порядка пикосекунды, достигающую максимальных значений и затем релаксирующую за несколько пикосекунд. Фурье-анализ (рис. 16) обнаружил, что наблюдаемая модуляция сигнала обусловлена присутствием четырех мод с частотами 1.1, 3.4, 4.6 и 6.4 ТГц, три из которых наблюдались ранее в экспериментах по оптическому зондированию после воздействия на образец сурьмы импульса лазерного излучения с плотностью энергии ~ 1 мДж/см². Частоты 4.5 ТГц и 3.5 ТГц можно отнести к полностью симметричным A_{1g} и дважды вырожденным E_g оптическим фононам образца сурьмы, а 1.1 ТГц – к разностным оптическим колебаниям $A_{1g} - E_g$. Частота 6.4 ТГц для кристаллитов сурьмы ранее не наблюдалась и может быть связана со второй гармоникой моды E_g .

Сверхбыстрый электронограф для изучения динамических процессов в кластерах

В Институте спектроскопии РАН создана первая в мире установка для исследования когерентной структурной динамики кластеров с высоким временным разрешением. Приведем ее описание. Каркас всей установки (рис. 17) образован двумя сочлененными вакуумными камерами из нержавеющей стали: кубической (далее «реакторный отсек») объемом ~ 17.5 л и трубчато-крестовой («Pfeifer») объемом ~ 7.2 л. Камеры разделены перегородкой, в которой имеется съемное отверстие (диаметр в пределах 60–200 мкм) вывода электронного пучка. Фланцы камер закрываются съемными крышками, в которых имеются окна для ввода лазерного излучения, отверстия под электрод для подачи высокого напряжения, а также для крепления узлов газового сопла и 2D детектора. Откачка осуществляется турбомолекулярными насосами («Agilent

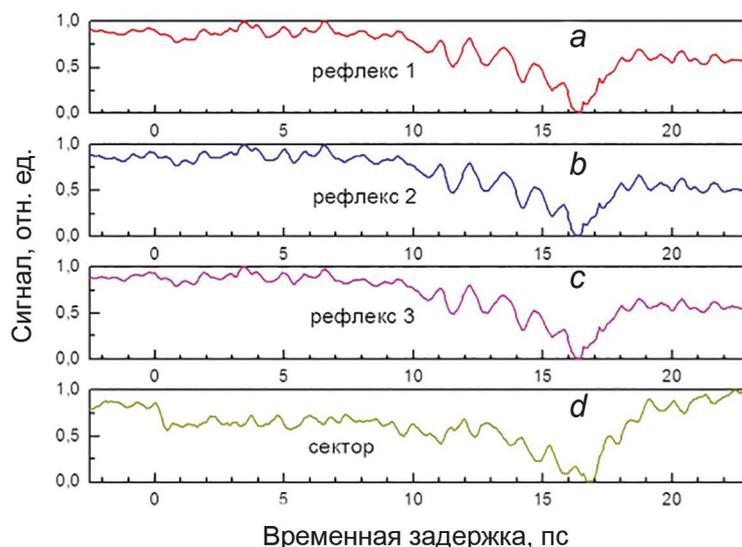


Рис. 15. Зависимость нормированной интенсивности рефлексов электронной дифракции в пленке сурьмы от времени задержки между возбуждающим оптическим и зондирующим фотоэлектронным импульсом. Кривые a, b, с соответствуют рефлексам 1, 2, 3 на рис. 5, кривая d – секторальный сигнал.

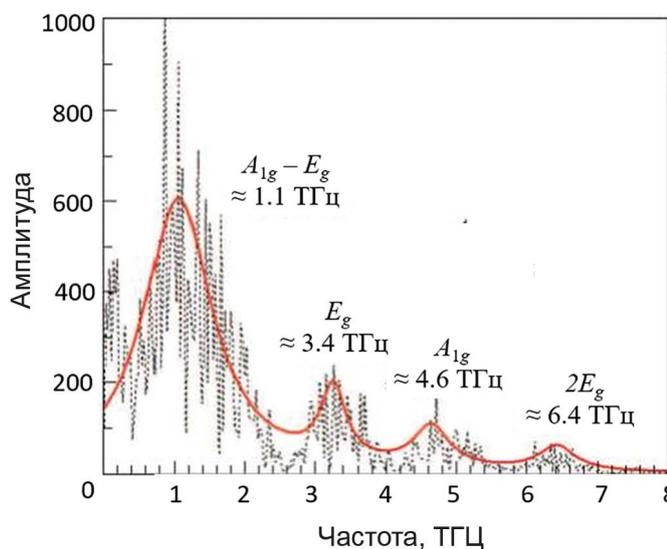


Рис. 16. Фурье-спектр лазериндуцированных осцилляций дифракционного сигнала в пленке Sb, представленного на рис. 15. Штриховая линия – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных функциями Лоренца.

TwisTorr 304 FS» и «CBVAC CFB-2000Z» производительностью 0.3 и 2.0 м³/сек соответственно). Направления распространения газовой струи и электронного пучка взаимно перпендикулярны и лежат в горизонтальной плоскости.

Катодом электронной пушки является полупрозрачный 40–60 нм слой металла (золота Au или серебра Ag), нанесенный на одну из сторон тонкой кварцевой пластинки. Пластинка закреплена на конце трубчатого электрода и плотно прижата к нему через тонкую индиевую прокладку. В свою очередь, трубчатый электрод закреплен на изоляторе внутри цилиндрического пенала, а сам пенал – в центре перегородки, разделяющей камеры. Анодом служит медная пластина с отверстием для вывода электронов,

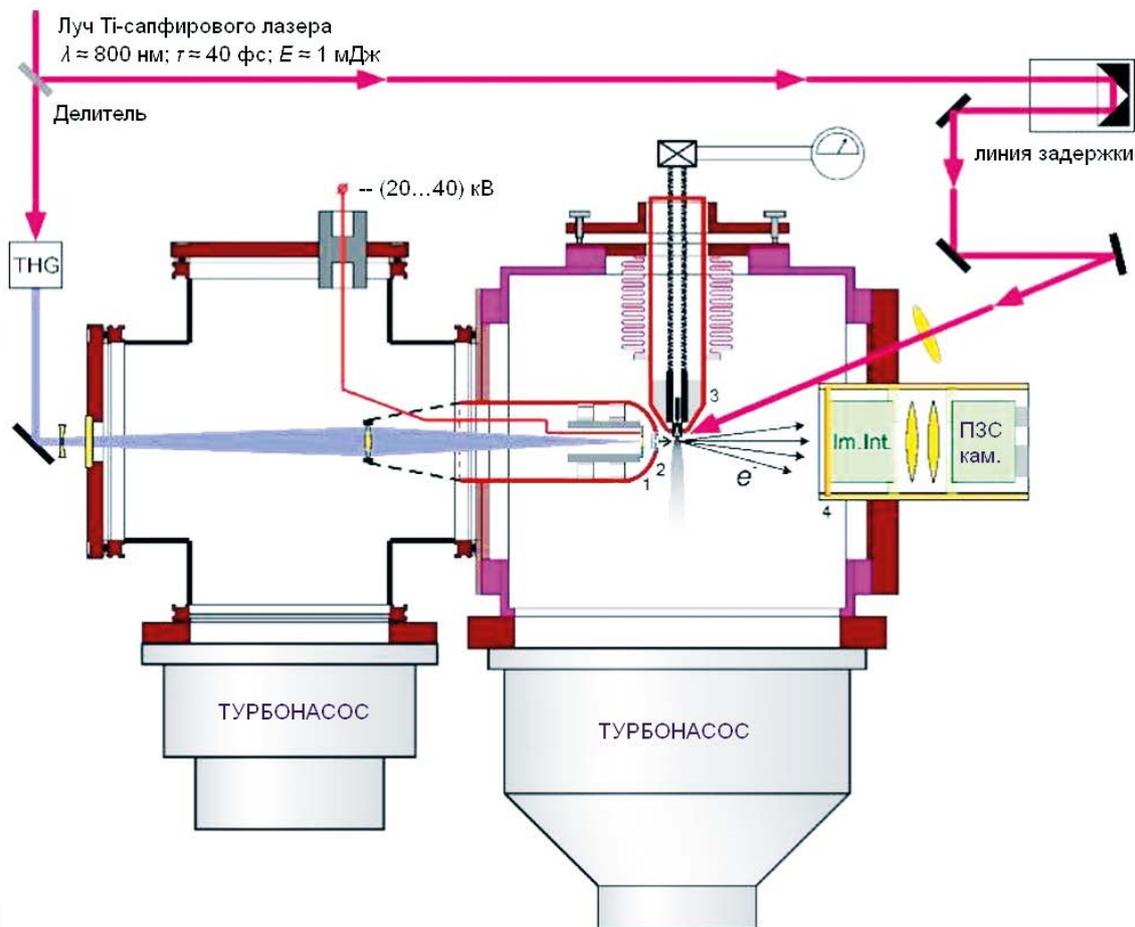


Рис. 17. Схема фемтосекундного газофазного электронографа. Цветными линиями обозначены лазерные пучки накачки (красная) и возбуждения фото катода (сиреневая). 1 – Источник электронного пучка, 2 – газовый пучок, 3 – блок формирования газового пучка.

диаметром 60–200 мкм. Эмиссия электронов с катода происходит в результате воздействия УФ-излучения III гармоника фемтосекундного Ti:Sa-лазера через окно во фланце трубчато-крестовой камеры. Напряжение питания величиной до 40 кВ подается на катод через специально разработанный разъем.

Детектирующий модуль включает оптоволоконную пластину с нанесенным слоем сцинтиллятора, электронно-оптического преобразователя и ПЗС-матрицы. Конструкцией предусмотрена возможность установки детектора в трех различных положениях по «глубине», что позволяет при необходимости менять масштаб изображения. Обработка сигнала осуществляется компьютером.

Прямое наблюдение сверхбыстрой динамики распада кластеров йодидов типа $(R-I)_n$ в результате возбуждения фемтосекундным УФ-излучением под порог ионизации

Выполнены исследования динамики распада кластеров $(IF_2CCOF)_n$, $(CF_3I)_n$ и $(CH_3I)_n$, индуцированного УФ-излучением фемтосекундной длительности ($\lambda = 266$ нм). Использована техника УФ-возбуждения и фотоионизационного зондирования

($\lambda = 400$ нм) в сочетании с времяпролётной масс-спектрометрией [37]. Показано, что кластеры, возбужденные в ридберговские состояния, лежащие ниже границы ионизации, в результате последующих релаксационных процессов распадаются с образованием свободных нейтральных молекул (рис. 18).

Для всех этих кластеров измерена кинетика распада, доля распавшихся кластеров. Сделан вывод, что исходное возбуждение электронных состояний в кластеризованных молекулах под действием УФ-импульса не приводит к мгновенной диссоциации кластеров на временах, соизмеримых с длительностью используемых лазерных импульсов. На характерном масштабе времени около 40 пс молекулы переходят из высоколежащих электронных состояний в более низкие с одновременным возбуждением колебательной

подсистемы (рис. 19). Передача этого возбуждения в межмолекулярные колебания кластера и его последующий распад происходит в наших условиях за приблизительно 500 пс [37].

Под действием УФ-импульса накачки происходит возбуждение кластеризованных молекул в одно из ридберговских состояний, лежащих ниже границы ионизации. На распад высоколежащих ридберговских состояний молекулы в кластере существенное влияние оказывает окружение. Именно вследствие наличия окружения канал диссоциации возбужденных молекул в кластере в значительной мере подавлен в отличие от случая УФ-возбуждения мономеров в газовой фазе, где характерное время диссоциации молекулы составляет приблизительно 100 фс.

Сделан общий вывод, что для исследованных кластеров возбуждение высоколежащих электронных состояний кластеризованных молекул ведет к последующему распаду кластеров, и преимущественным каналом этого распада является передача электронной энергии в колебательную подсистему с последующим ростом температуры кластера и испарением свободных молекул [37].

В экспериментах со смесями ($\text{CF}_3\text{I} + \text{Xe}$) было обнаружено, что при многофотонной ионизации кластеров (CF_3I) $_m\text{Xe}_n$ излучением на длине волны 266 нм образуются ионные продукты XeI^+ и I_2^+ . Обнаружено, что образование этих продуктов существенно зависит от длительности возбуждающего УФ-импульса. Эффективное образование XeI^+ и I_2^+ наблюдалось лишь при «растягивании» импульса возбуждения до 2.2 пс. Была разработана методика измерения кинетики образования XeI^+ , основанная в свою очередь на измерении кинетики образования иона Xe^+ в результате диссоциации XeI^+ пробным импульсом на длине волны 400 нм. На основании этих измерений сделан вывод, что характерное время образования XeI^+ составляет ~65 пс.

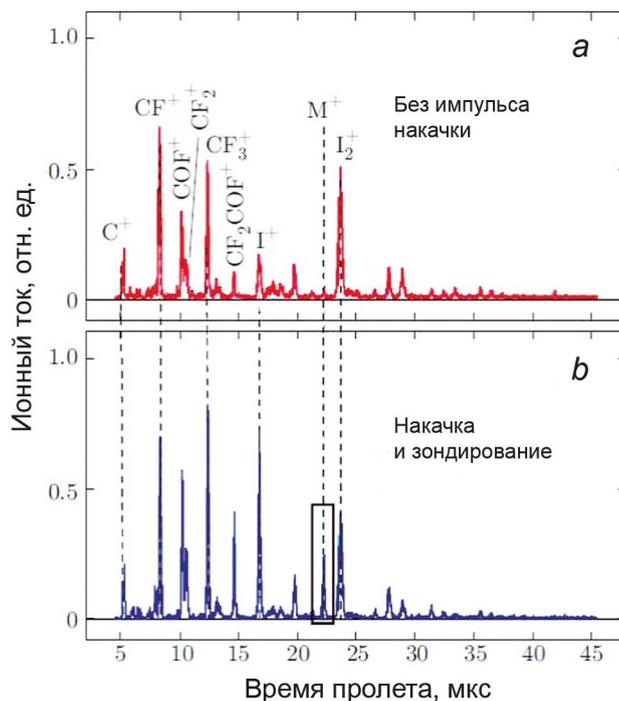


Рис. 18. Масс-спектры кластеров $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$, полученные при ионизации зондирующим импульсом на длине волны $\lambda = 400$ нм ($\Phi_{400} = 0.2$ Дж/см 2): а – в отсутствие импульса накачки (на длине волны $\lambda = 266$ нм); б – при наличии импульса накачки ($\Delta\tau_{\text{delay}} \approx 1.5$ нс). М $^+$ – обозначение молекулярного иона IF_2CCOF^+ .

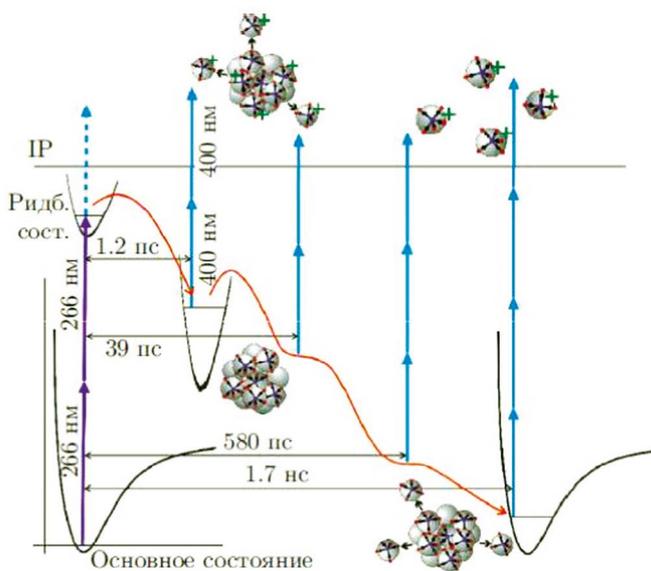


Рис. 19. Механизм релаксационных процессов.

Заключение

Дифракционные (UED) и спектроскопические методы, основанные на различных физических явлениях, дополняют друг друга и позволяют изучать динамику фотовозбуждения и когерентную динамику ядер и электронов во временных последовательностях сверхкороткой длительности, открывая новый путь исследований, обеспечивающий требуемую интеграцию триады: «структура – динамика – функция» в физике, химии, биологии и материаловедении.

Создана уникальная установка для проведения исследований быстропротекающих процессов в газовой фазе методом UED. Исследована динамика распада кластеров $(\text{IF}_2\text{CCOF})_n$, $(\text{CF}_3\text{I})_n$ и $(\text{CH}_3\text{I})_n$, индуцированного УФ-излучением фемтосекундной длительности. Обнаружено, что кластеры, возбужденные в ридберговские состояния и «лежащие» ниже границы ионизации, в результате последующих релаксационных процессов распадаются с образованием свободных нейтральных молекул. Предложен механизм процесса электронно-колебательной релаксации.

Впервые разработана теория для численного моделирования и предложено аналитическое решение задачи определения динамики распространения ультракоротких электронных импульсов в так называемой дрейфовой области, где на нее не влия-

ют внешние поля [38, 39]. Обнаружено, что нерелятивистское приближение применимо для моделирования расплывания электронных ступок до энергий 30 кэВ. Однако результаты такого моделирования могут быть ошибочными для промежуточных энергий (300 кэВ), а для быстрых релятивистских пучков (3 МэВ) они полностью искажают динамику распространения [38, 39]. В численных расчетах установлено, что использование электронных ступок высоких энергий (> 300 кэВ) приводит к почти полному устранению отталкивающего кулоновского эффекта.

Литература

1. **B. Barwick, A.H. Zewail**
ACS Photonics, 2015, **2**, 1391. DOI: 10.1021/acsp Photonics.5b00427.
2. **V. Blanchet, M.Z. Zgierski, T. Seideman, A. Stolow**
Nature, 1999, **401**, 52. DOI: 10.1038/43410.
3. **M. Chergui, E. Collet**
Chem. Rev., 2017, **117**, 11025. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00831.
4. **A. Ryabov, P. Baum**
Science, 2016, **353**, 374. DOI: 10.1126/science.aaf8589.
5. **M. Hada, K. Norimatsu, S.I. Tanaka, S. Keskin, T. Tsuruta, K. Igarashi, T. Ishikawa, Y. Kayanuma, R.J.D. Miller, K. Onda, T. Sasagawa, S. Koshihara, K.G. Nakamura**
J. Chem. Phys., 2016, **145**, 024504. DOI: 10.1063/1.4955188.
6. **Yurtsever, R. M. van der Veen, A. H. Zewail**
Science, 2012, **335**, 59. DOI: 10.1126/science.1213504.
7. **E. Pomarico, I. Madan, G. Berruto, G.M. Vanacore, K. Wang, I. Kaminer, F.J. García de Abajo, F. Carbone**
ACS Photonics, 2018, **5**, 759. DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b01393.
8. **A.H. Zewail, J.M. Thomas**
4D electron microscopy. Imaging in space and time, UK, London, Imperial College Press, 2009, 360 pp. DOI: 10.1142/p641.
9. **S.A. Aseyev, P.M. Weber, A.A. Ischenko**
J. Anal. Sci. Methods Instrum., 2013, **3**, 30. DOI: 10.4236/jasmi.2013.31005.
10. **J.D. Ewbank, L. Schäfer, A.A. Ischenko**
J. Mol. Struct., 2000, **524**, 1. DOI: 10.1016/S0022-2860(99)00419-6.
11. **A.A. Ischenko, P.M. Weber, R.J. Dwayne Miller**
Russ. Chem. Rev., 2017, **86**, 1173. DOI: 10.1070/RCR4754.
12. **A.A. Ischenko**
Phys. Res. Intern., 2013, **2013**, 236743. DOI: 10.1155/2013/236743.
13. **F. Calegari, G. Sansone, S. Stagira, C. Vozzi and M. Nisoli**
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2016, **49**, 062001. DOI: 10.1088/0953-4075/49/6/062001.
14. **H.-C. Shao, A.F. Starace**
Phys. Rev. A, 2013, **88**, 062711. DOI: 10.1103/PhysRevA.88.062711.
15. **A.A. Ischenko, P.M. Weber, R.J.D. Miller**
Chem. Rev., 2017, **117**, 11066. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00770.
16. **J. Yang, M. Centurion**
Struct. Chem., 2015, **26**, 1513. DOI: 10.1007/s11224-015-0650-4.
17. **J. Yang, X. Zhu, T.J. A. Wolf, Z. Li, J.P.F. Nunes, R. Coffee, J.P. Cryan, M. Gühr, K. Hegazy, T.F. Heinz, K. Jobe, R. Li, X. Shen, T. Veccione, S. Weathersby, K.J. Wilkin, C. Yoneda, Q. Zheng, T.J. Martinez, M. Centurion, X. Wang**
Science, 2018, **361**, 64. DOI: 10.1126/science.aat0049.
18. **J.S. Baskin, A.H. Zewail**
C. R. Phys., 2014, **15**, 176. DOI: 10.1016/j.cry.2013.11.002.
19. **A.A. Ищенко, С.А. Асеев, В.Н. Баграташвили, В.Я. Панченко, Е.А. Рябов**
УФН, 2014, **184**, 681. DOI: 10.3367/UFN.0184.201407a.0681.
20. **Б.Н. Миронов, В.О. Компанец, С.А. Асеев, А.А. Ищенко, И.В. Кочиков, О.В. Мисочко, С.В. Чекалин, Е.А. Рябов**
ЖЭТФ, 2017, **151**, 494. DOI: 10.7868/S0044451017030051.
21. **A.A. Ischenko, L. Schaefer, Yu.I. Tarasov, E.A. Ryabov, S.A. Aseyev**
Fine Chem. Technol., 2017, **12**, 5.
22. **B.J. Siwick, J.R. Dwyer, R.E. Jordan, R.J.D. Miller**
J. Appl. Phys., 2002, **92**, 1643. DOI: 10.1063/1.1487437.
23. **B.W. Reed**
J. Appl. Phys., 2006, **100**, 034916. DOI: 10.1063/1.2227710.
24. **Z. Tao, H. Zhang, P.M. Duxbury, M. Berz, C.-Y. Ruan**
J. Appl. Phys., 2012, **111**, 044316. DOI: 10.1063/1.3685747.
25. **M. Hada, K. Pichugin, G. Sciaini**
EPJ ST, 2013, **222**, 1093. DOI: 10.1140/epjst/e2013-01909-9.
26. **B.L. Beaudoin, J.C.T. Thangaraj, D. Edstrom Jr., J. Ruan, A.H. Lumpkin, D. Broemmelsiek, K.A. Carlson, D.J. Crawford, A. Romanov, J.K. Santucci, G. Stancari, R. Thurman-Keup, A. Warner**
Phys. Plasmas, 2016, **23**, 103107. DOI: 10.1063/1.4964722.
27. **B.S. Zerbe, X. Xiang, C.-Y. Ruan, S.M. Lund, P.M. Duxbury**
Phys. Rev. Accel. Beams, 2018, **21**, 064201. DOI: 10.1103/PhysRevAccelBeams.21.064201.
28. **H. Grubmüller, H. Heller, A. Windemuth, K. Schulten**
Molecular Simulation, 1991, **6**, 121. DOI: 10.1080/08927029108022142.
29. **W.K.H. Panofsky, M. Philips**
Classical Electricity and Magnetism, Addison-Wesley World Student Ser., 2nd ed., USA, MA, Reading, Addison-Wesley Publ. Co., 1962, 494 pp.
30. **B.-L. Qian, H. E. Elsayed-Ali**
J. Appl. Phys., 2003, **94**, 803. DOI: 10.1063/1.1567816.
31. **M. Grech, R. Nuter, A. Mikaberidze, P. Di Cintio, L. Gremillet, E. Lefebvre, U. Saalmann, J.M. Rost, S. Skupin**
Phys. Rev. E, 2011, **84**, 056404. DOI: 10.1103/PhysRevE.84.056404.
32. **А.А. Мельников, О.В. Мисочко, С.В. Чекалин**
Письма в ЖЭТФ, 2009, **89**(3), 147.
33. **Semiconductors: Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I, Landolt-Boernstein – Group III Condensed Matter Ser.**, Vol. 41C, Eds O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, FRG, Berlin, Springer-Verlag, 1998, 1322 pp. DOI: 10.1007/b71138.
34. **A. Bugayev, A. Esmail, M. Abdel-Fattah, H.E. Elsayed-Ali**
AIP Advances, 2011, **1**, 012117. DOI: 10.1063/1.3574888.
35. **G. Moriena, M. Hada, G. Sciaini, J. Matsuo, R.J. Dwayne Miller**
J. Appl. Phys., 2012, **111**, 043504. DOI: 10.1063/1.3684975.
36. **S. Nie, X. Wang, H. Park, R. Clinite, J. Cao**
Phys. Rev. Lett., 2006, **96**, 025901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.025901.
37. **Д.Г. Пойдашев, В.О. Компанец, В.Н. Лохман, С.В. Чекалин, Е.А. Рябов**
ЖЭТФ, 2017, **152**, 1213. DOI: 10.7868/S0044451017120069.
38. **И.В. Кочиков, Р.Дж.Д. Миллер, А.А. Ищенко**
ЖЭТФ, 2019, **155**(3), 387. DOI: 10.1134/S0044451019030015.
39. **A.A. Ischenko, I.V. Kochikov, R.J.D. Miller**
J. Chem. Phys., 2019, **150**, 054201. DOI: 10.1063/1.5060673.

English

4D-Structural Dynamics of the Transition State: Free Molecules, Clusters and Nanocrystals*

Sergei A. Aseyev

Institute of Spectroscopy, RAS
5 Fizicheskaya Str., Troitsk, Moscow, 108840, Russia
isanfemto@ya.ru

Anatoly A. Ischenko

Professor,
MIREA – Russian Technological University,
M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies
86 Vernadskogo Ave., Moscow, 119571, Russia
aischenko@yasenevo.ru

Igor V. Kochikov

Lomonosov Moscow State University
1-4 Leninskie Gory, Moscow, 119234, Russia
igor@kochikov.ru

Boris N. Mironov

Institute of Spectroscopy, RAS
5 Fizicheskaya Str., Troitsk, Moscow, 108840, Russia
mironov@isan.troitsk.ru

Evgeny A. Ryabov

Professor,
Institute of Spectroscopy, RAS
5 Fizicheskaya Str., Troitsk, Moscow, 108840, Russia
ryabov@isan.troitsk.ru

Yury A. Zhabanov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology
7 Sheremetievskiy Ave., Ivanovo, 153000, Russia
zhabanov@gmail.ru

Victor O. Kompanets

Institute of Spectroscopy, RAS
5 Fizicheskaya Str., Troitsk, Moscow, 108840, Russia
kompanetsvo@isan.troitsk.ru

Aleksandr L. Malinovskii

Institute of Spectroscopy, RAS
5 Fizicheskaya Str., Troitsk, Moscow, 108840, Russia
almalino@isan.troitsk.ru

Arseniy A. Otlyotov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology
7 Sheremetievskiy Ave., Ivanovo, 153000, Russia
otlyotov@isuct.ru

Sergei V. Chekalin

Professor,
Institute of Spectroscopy, RAS
5 Fizicheskaya Str., Troitsk, Moscow, 108840, Russia
chekalin@isan.troitsk.ru

Abstract

Study of the structural dynamics of matter by methods with high spatially-temporal resolution represents new direction in modern science and provides the understanding of relationship inside the "structure – dynamics – property" triad in the field of physics, chemistry, biology and materials science. Application of femto and attosecond laser pulses for excitation and formation of synchronized ultrashort photoelectron bunches for probing makes it possible to observe coherent dynamics of nuclei and electrons in samples on necessary space-time scales. Using laser spectroscopy one can determine energy levels of the sample and trace their evolution over time. However, the extraction of the structural dynamics of matter from this information is achieved by indirect methods. In the paper authors demonstrate the direct approaches to the study of the coherent dynamics of the nuclei of laser-excited matter in the space-time continuum (4D), based on probing the object with ultra-short electron or X-ray pulses, and describe their experiments, which were carried out using ultrafast electron diffractometer and transmission electron microscope at the Institute of Spectroscopy RAS.

Keywords: coherent structural dynamics, electron diffraction, non-equilibrium structural transitions, intermediate states.

*The work was financially supported by RFBR (project 16-29-11679).

Images & Tables

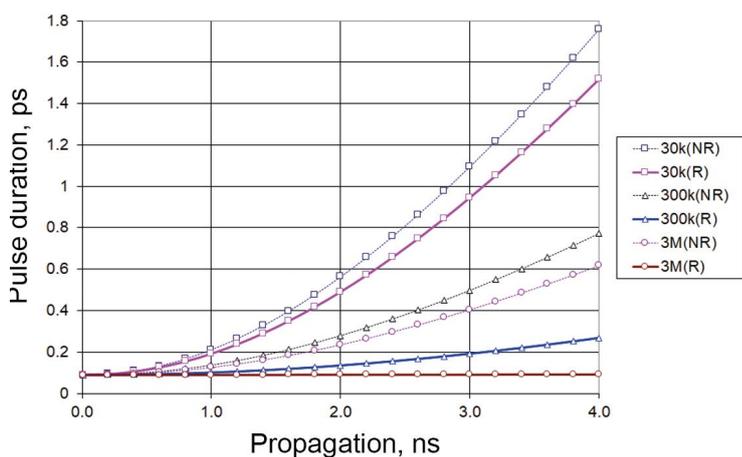


Fig. 1. The pulse duration for different models and energies. The results obtained taking the relativistic effects into account are shown by solid lines, the static Coulomb model – by dashed lines. The energies correspond to 30 keV (squares), 300 keV (triangles) and 3 MeV (circles).

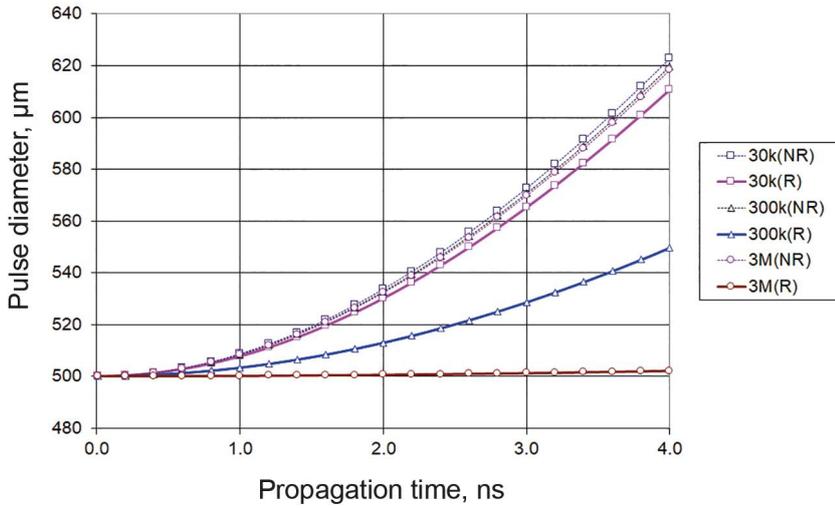


Fig. 2. The diameter of the electron bunch for different models and energies.

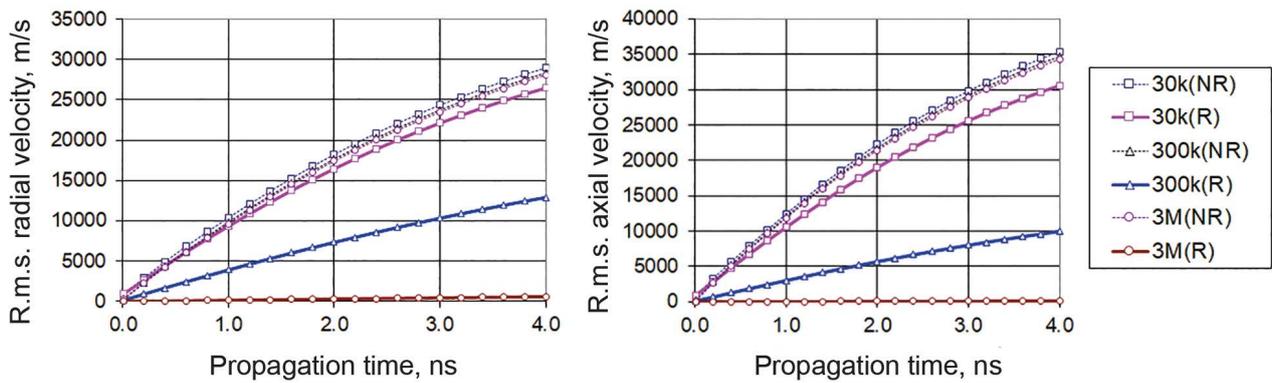


Fig. 3. Average axial and radial velocities of electrons in an electron bunch during the propagation. The axial velocity corresponds to the variance of the initial velocity.

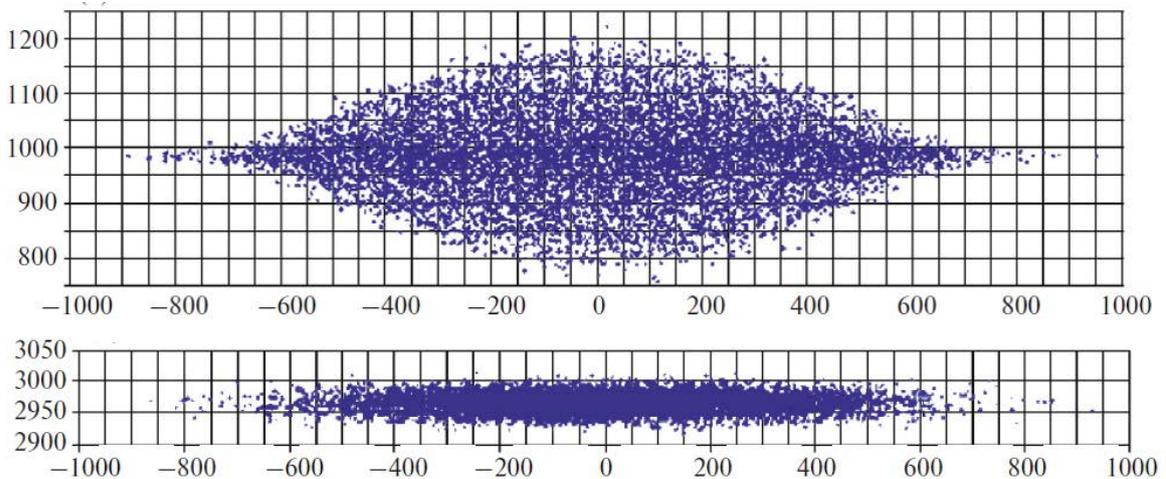


Fig. 4. Pulse shape with 10,000 electrons after the propagation for 4 ns: for a pulse of 30 keV (upper) and 3 MeV (lower). All dimensions are in microns.

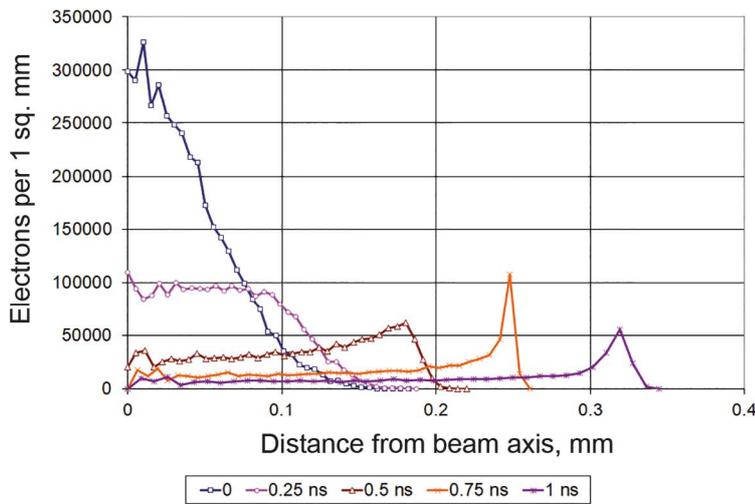


Fig. 5. The distribution of electron density over an electron bunch during its propagation. The initial electron distribution is Gaussian; the bunch contains 50,000 electrons.

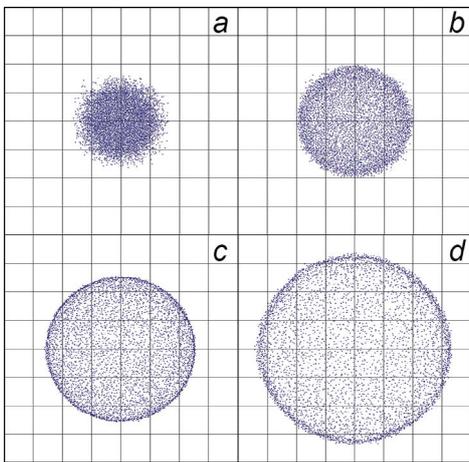


Fig. 6. Distribution of 5,000 electrons in a layer cut from the middle of an electron bunch after its propagation for: a - 0.25 ns, b - 0.5 ns, c - 0.75 ns, and d - 1 ns. The side of each square is 0.1 mm.

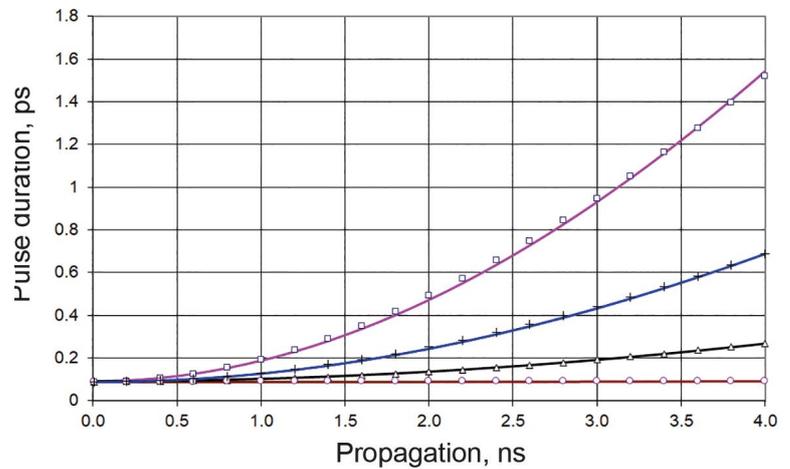


Fig. 7. The duration of the electron pulse obtained during the simulation (squares - 30 keV, crosses - 100 keV, triangles - 300 keV, circles - 3 MeV). The solid lines show the estimates according to equation (3).

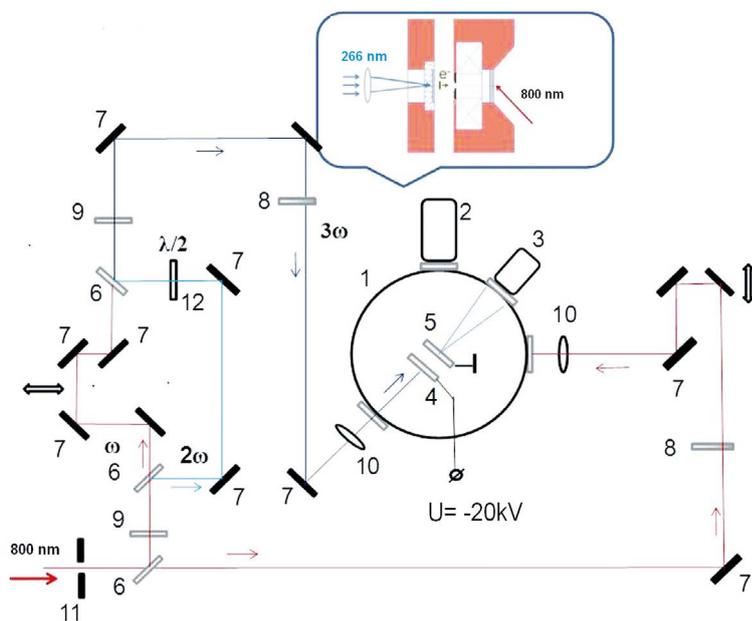


Fig. 8. Installation diagram of the ultrafast electron diffraction (UED) method with a femtosecond resolution: 1 - vacuum chamber, 2 - turbomolecular pump, 3 - electron-current amplifier based on a microchannel plate (MCP) and a charge-coupled device (CCD) cameras, 4 - silver photocathode, 5 - anode + target, 6 - laser radiation dividers, 7 - mirrors, 8 - radiation attenuator, 9 - laser radiation converters in II and III harmonics, 10 - lenses, 11 - diaphragm, 12 - laser polarization plane rotator. The inset shows the main installation details for the UED method. The mean free path of electrons from the cathode to the sample is 12 mm.

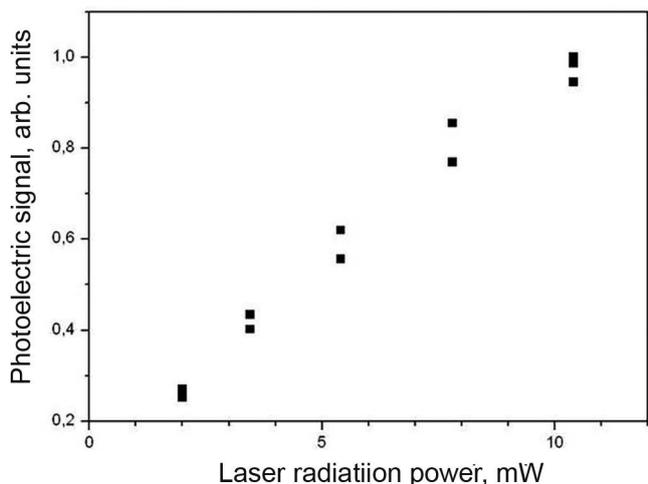


Fig. 9. Dependence of the photoelectric current on the power of laser radiation ($\lambda = 266 \text{ nm}$) irradiating the photocathode.

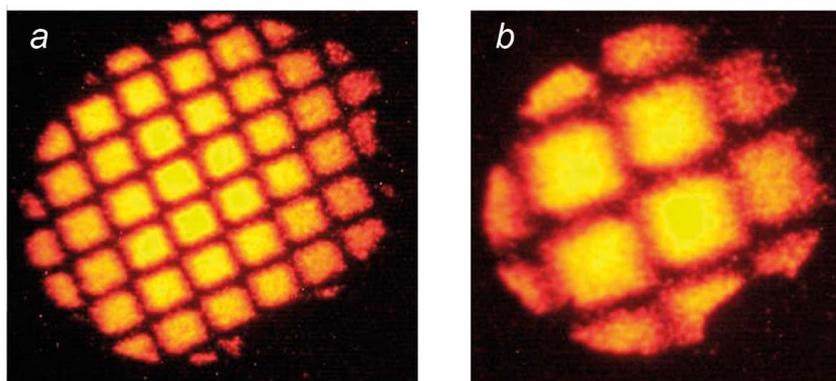


Fig. 10. Images of a golden grid (cell size $60 \mu\text{m}$) obtained in the regime of dynamic transmission photoelectron microscopy (DTEM), at photoelectron energies of 4 keV (a) and 6 keV (b). At an electron bunch energy of 20 keV, the image of the golden grid transforms into a “point” with a characteristic diameter of $\sim 100 \mu\text{m}$.

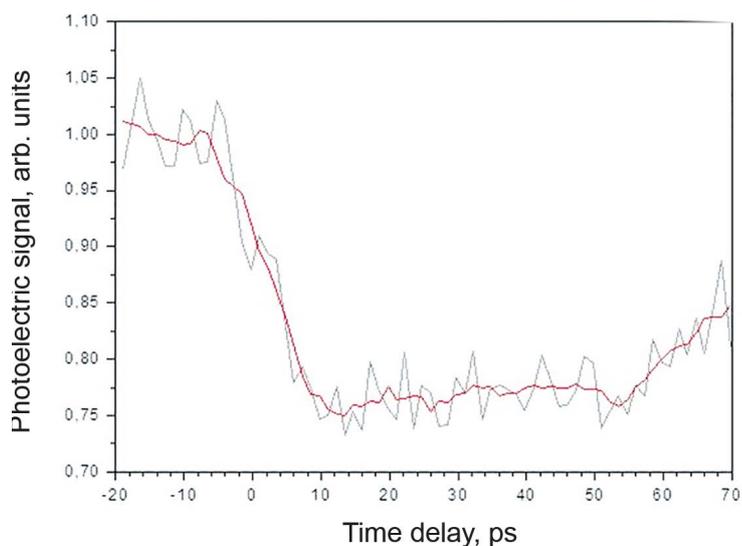


Fig. 11. Dependence of the signal from a bunch of photoelectrons, flying through the laser-induced plasma, on the time delay between a powerful laser pulse creating a plasma and an electron bunch formed on the photocathode as a result of a single-quantum photoelectric effect.

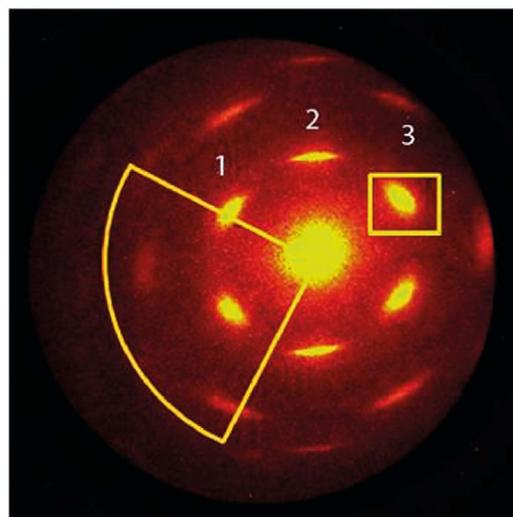


Fig. 12. The diffraction pattern of the antimony film ($\sim 30 \text{ nm}$), recorded by the UED method with a time resolution of $\sim 300 \text{ fs}$. The rectangle and the sector show the analyzed areas of the diffraction pattern.

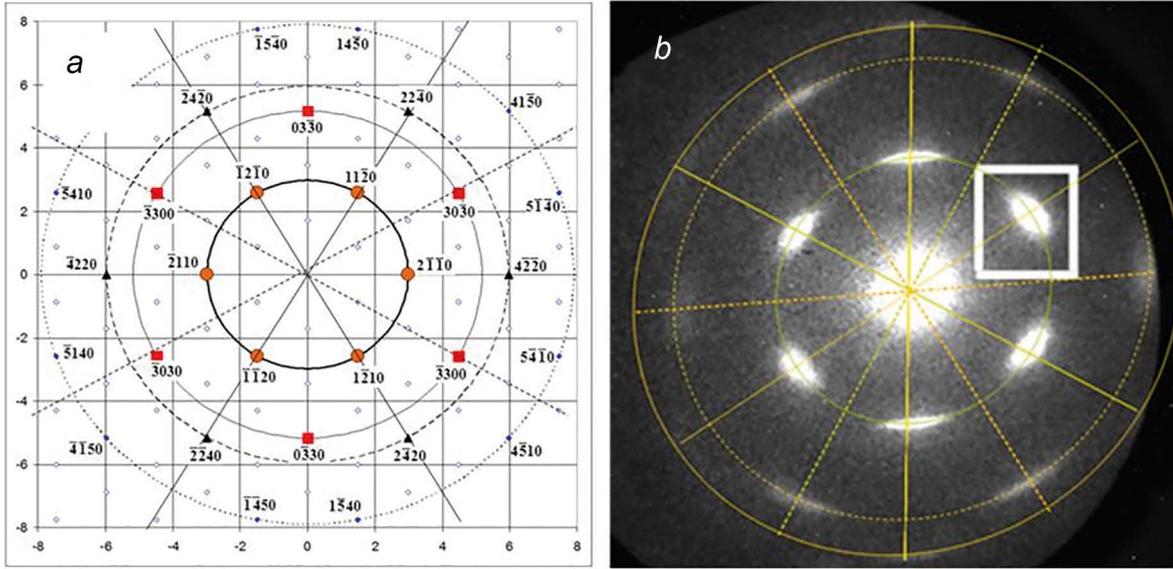


Fig. 13. The calculated (a) and observed (b) positions of the reflexes (reflex designations are given in the hexagonal system; coordinates are given in units of \AA^{-1}).

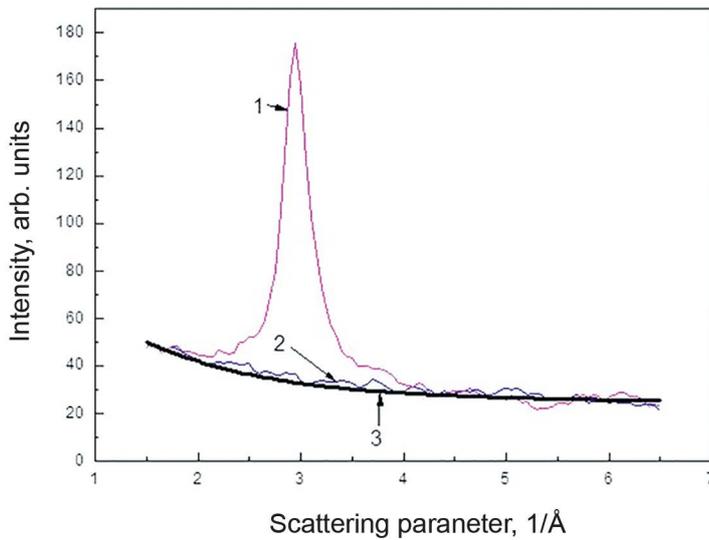


Fig. 14. The ratio of diffraction and thermal diffuse scattering. The radial profiles of intensity are presented for the cross section passing through the reflex (1 – the violet line) and for the cross section where only diffuse scattering is observed (2 – the blue line). A smooth curve (3 – the black line) is calculated according to the Debye – Waller theory.

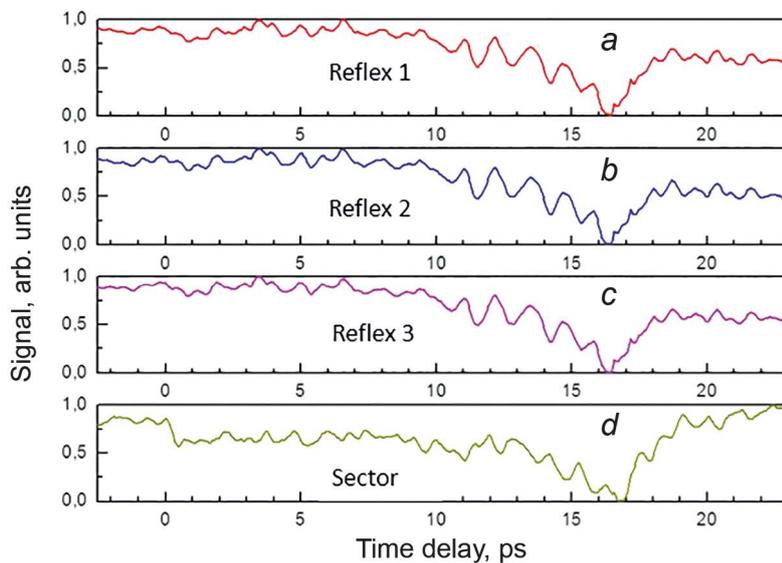


Fig. 15. Dependence of the normalized intensity of electron diffraction reflections in the antimony film on the delay time between an exciting optical and probe photoelectron pulse. Curves a, b, c correspond to reflexes 1, 2, 3 in Fig. 5, curve d is a sectoral signal.

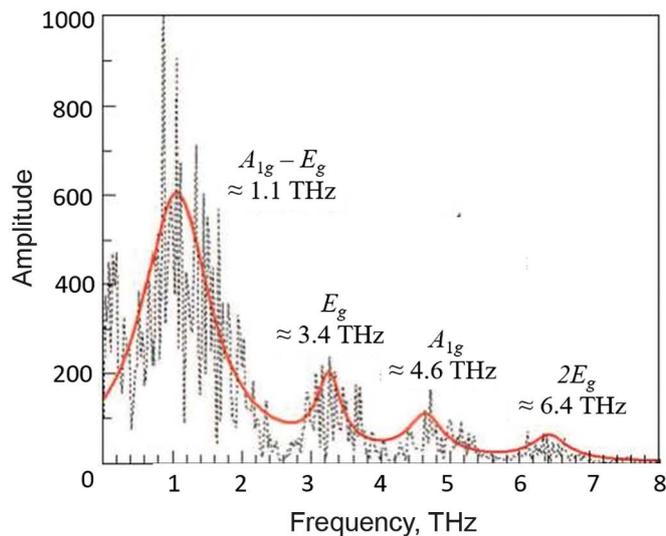


Fig. 16. Fourier spectrum of laser-induced oscillations of the diffraction signal in the Sb film shown in Fig. 15. The dashed line shows the experimental data, the solid line shows the approximation of the experimental data by Lorentz functions.

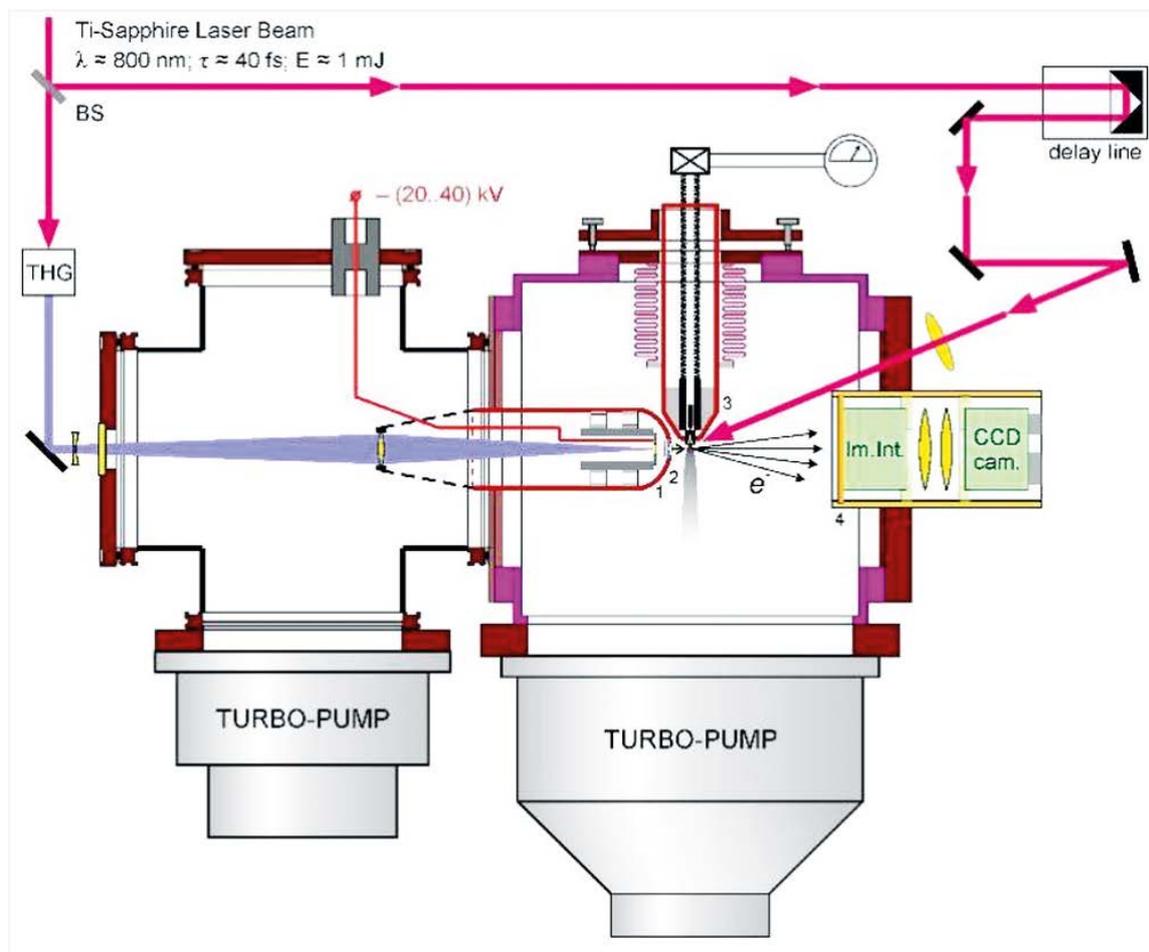


Fig. 17. The scheme of a femtosecond gas-phase electron diffractometer. Colored lines indicate laser pump beams (red) and photocathode excitation (lilac). 1 - The source of the electron beam, 2 - the gas beam, 3 - block forming a gas beam.

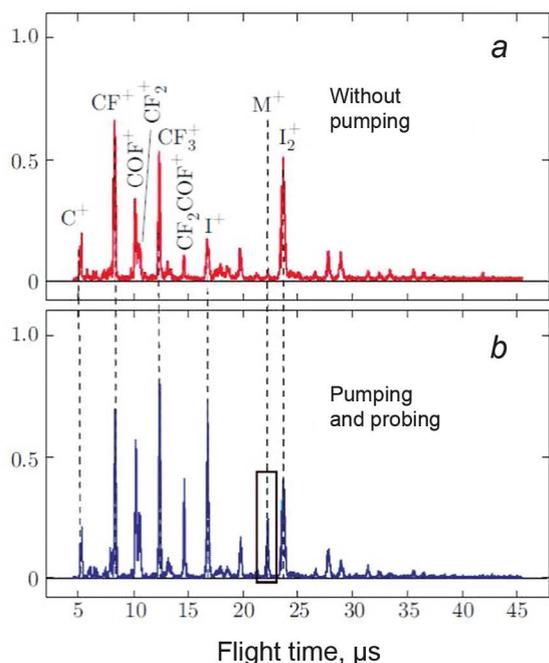


Fig. 18. Mass spectra of clusters $(IF_2CCOF)_n$, obtained by ionization by the probe pulse at a wavelength of $\lambda = 400$ nm ($\Phi_{400} = 0.2$ J/cm²): a – in the absence of a pump pulse (at a wavelength of $\lambda = 266$ nm); b – in the presence of a pump pulse ($\Delta\tau_{\text{delay}} \approx 1.5$ ns). M^+ is the designation of the molecular ion IF_2CCOF^+ .

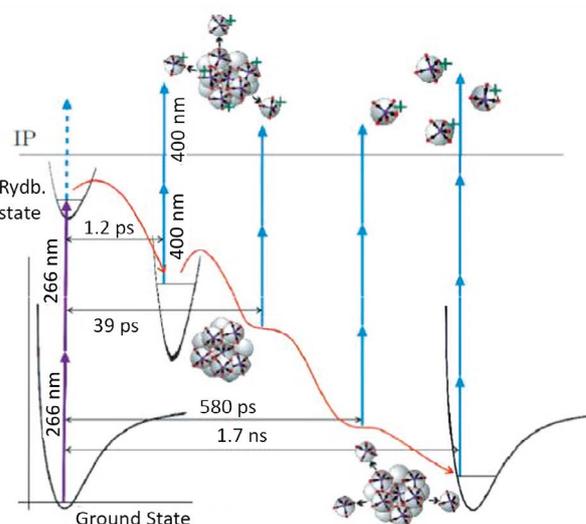


Fig. 19. The mechanism of relaxation processes.

References

- B. Barwick, A.H. Zewail
ACS Photonics, 2015, 2, 1391. DOI: 10.1021/acsp Photonics.5b00427.
- V. Blanchet, M.Z. Zgierski, T. Seideman, A. Stolow
Nature, 1999, 401, 52. DOI: 10.1038/43410.
- M. Chergui, E. Collet
Chem. Rev., 2017, 117, 11025. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00831.
- A. Ryabov, P. Baum
Science, 2016, 353, 374. DOI: 10.1126/science.aaf8589.
- M. Hada, K. Norimatsu, S.I. Tanaka, S. Keskin, T. Tsuruta, K. Igarashi, T. Ishikawa, Y. Kayanuma, R.J.D. Miller, K. Onda, T. Sasagawa, S. Koshihara, K.G. Nakamura
J. Chem. Phys., 2016, 145, 024504. DOI: 10.1063/1.4955188.
- A. Yurtsever, R. M. van der Veen, A. H. Zewail
Science, 2012, 335, 59. DOI: 10.1126/science.1213504.
- E. Pomarico, I. Madan, G. Berruto, G.M. Vanacore, K. Wang, I. Kammer, F.J. Garcia de Abajo, F. Carbone
ACS Photonics, 2018, 5, 759. DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b01393.
- A.H. Zewail, J.M. Thomas
4D electron microscopy. Imaging in space and time, UK, London, Imperial College Press, 2009, 360 pp. DOI: 10.1142/p641.
- S.A. Aseyev, P.M. Weber, A.A. Ischenko
J. Anal. Sci. Methods Instrum., 2013, 3, 30. DOI: 10.4236/jasmi.2013.31005.
- J.D. Ewbank, L. Schäfer, A.A. Ischenko
J. Mol. Struct., 2000, 524, 1. DOI: 10.1016/S0022-2860(99)00419-6.
- A.A. Ischenko, P.M. Weber, R.J. Dwayne Miller
Russ. Chem. Rev., 2017, 86, 1173. DOI: 10.1070/RCR4754.
- A.A. Ischenko
Phys. Res. Intern., 2013, 2013, 236743. DOI: 10.1155/2013/236743.
- F. Calegari, G. Sansone, S. Stagira, C. Vozzi and M. Nisoli
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2016, 49, 062001. DOI: 10.1088/0953-4075/49/6/062001.
- H.-C. Shao, A.F. Starace
Phys. Rev. A, 2013, 88, 062711. DOI: 10.1103/PhysRevA.88.062711.
- A.A. Ischenko, P.M. Weber, R.J.D. Miller
Chem. Rev., 2017, 117, 11066. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00770.
- J. Yang, M. Centurion
Struct. Chem., 2015, 26, 1513. DOI: 10.1007/s11224-015-0650-4.
- J. Yang, X. Zhu, T.J. A. Wolf, Z. Li, J.P.F. Nunes, R. Coffee, J.P. Cryan, M. Gühr, K. Hegazy, T.F. Heinz, K. Jobe, R. Li, X. Shen, T. Veccione, S. Weathersby, K.J. Wilkin, C. Yoneda, Q. Zheng, T.J. Martinez, M. Centurion, X. Wang
Science, 2018, 361, 64. DOI: 10.1126/science.aat0049.
- J.S. Baskin, A.H. Zewail
C. R. Phys., 2014, 15, 176. DOI: 10.1016/j.crihy.2013.11.002.
- A.A. Ischenko, S.A. Aseyev, V.N. Bagratashvili, V.Y. Panchenko, E.A. Ryabov
Phys. Usp., 2014, 57, 633. DOI: 10.3367/UFNr.0184.201407a.0681.
- B.N. Mironov, V.O. Kompanets, S.A. Aseyev, A.A. Ischenko, I.V. Kochikov, O.V. Misochko, S.V. Chekalin, E.A. Ryabov
JETP, 2017, 124(3), 422. DOI: 10.1134/S1063776117020145.
- A.A. Ischenko, L. Schaefer, Yu.I. Tarasov, E.A. Ryabov, S.A. Aseyev
Fine Chem. Technol., 2017, 12, 5.
- B.J. Stiwick, J.R. Dwyer, R.E. Jordan, R.J.D. Miller
J. Appl. Phys., 2002, 92, 1643. DOI: 10.1063/1.1487437.
- B.W. Reed
J. Appl. Phys., 2006, 100, 034916. DOI: 10.1063/1.2227710.
- Z. Tao, H. Zhang, P.M. Duxbury, M. Berz, C.-Y. Ruan
J. Appl. Phys., 2012, 111, 044316. DOI: 10.1063/1.3685747.
- M. Hada, K. Pichugin, G. Sciaini
EPJ ST, 2013, 222, 1093. DOI: 10.1140/epjst/e2013-01909-9.
- B.L. Beaudoin, J.C.T. Thangaraj, D. Edstrom Jr., J. Ruan, A.H. Lumpkin, D. Broemmelsiek, K.A. Carlson, D.J. Crawford, A. Romanov, J.K. Santucci, G. Stancari, R. Thurman-Keup, A. Warner
Phys. Plasmas, 2016, 23, 103107. DOI: 10.1063/1.4964722.
- B.S. Zerbe, X. Xiang, C.-Y. Ruan, S.M. Lund, P.M. Duxbury
Phys. Rev. Accel. Beams, 2018, 21, 064201. DOI: 10.1103/PhysRevAccelBeams.21.064201.
- H. Grubmüller, H. Heller, A. Windemuth, K. Schulten
Molecular Simulation, 1991, 6, 121. DOI: 10.1080/08927029108022142.
- W.K.H. Panofsky, M. Philips
Classical Electricity and Magnetism, Addison-Wesley World Student Ser., 2nd ed., USA, MA, Reading, Addison-Wesley Publ. Co., 1962, 494 pp.
- B.-L. Qian, H. E. Elsayed-Ali
J. Appl. Phys., 2003, 94, 803. DOI: 10.1063/1.1567816.
- M. Grech, R. Nuter, A. Mikaberidze, P. Di Cintio, L. Gremillet, E. Lefebvre, U. Saalman, J.M. Rost, S. Skupin
Phys. Rev. E, 2011, 84, 056404. DOI: 10.1103/PhysRevE.84.056404.

32. **A.A. Melnikov, O.V. Misochko, S.V. Chekalin**
JETP Letters, 2009, **89**(3), 129. DOI: 10.1134/S0021364009030072.
33. **Semiconductors: Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I, Landolt-Boernstein – Group III Condensed Matter Ser., Vol. 41C**, Eds O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, FRG, Berlin, Springer-Verlag, 1998, 1322 pp. DOI: 10.1007/b71138.
34. **A. Bugayev, A. Esmail, M. Abdel-Fattah, H.E. Elsayed-Ali**
AIP Advances, 2011, **1**, 012117. DOI: 10.1063/1.3574888.
35. **G. Moriena, M. Hada, G. Sciaini, J. Matsuo, R.J. Dwayne Miller**
J. Appl. Phys., 2012, **111**, 043504. DOI: 10.1063/1.3684975.
36. **S. Nie, X. Wang, H. Park, R. Clinite, J. Cao**
Phys. Rev. Lett., 2006, **96**, 025901.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.025901.
37. **D.G. Poydashev, V.O. Kompanets, V.N. Likhman, S.V. Chekalin, E.A. Ryabov**
JETP, 2017, **125**(6), 1034. DOI: 10.1134/S1063776117120184.
38. **I.V. Kochikov, R.J.D. Miller, A.A. Ischenko**
JETP, 2019, **128**(3), 333. DOI: 10.1134/S1063776119020201.
39. **A.A. Ischenko, I.V. Kochikov, R.J.D. Miller**
J. Chem. Phys., 2019, **150**, 054201. DOI: 10.1063/1.5060673.

**«ВЕСТНИК РОССИЙСКОГО ФОНДА
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ»
№ 3 (103) июль–сентябрь 2019 года**

Подписано в печать 26.09.2019. Тираж 300 экз.

Отпечатано в типографии ООО «Буки Веди»
115093, г. Москва, Партийный переулок, д. 1, корп. 58, стр. 3, пом. 11
Тел.: (495) 926-63-96,
www.bukivedi.com, info@bukivedi.com