

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СФЕРЕ ФОТОНИКИ. ПРИОРИТЕТНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Л. Раткин, к.т.н., rathkeen@bk.ru

Поверхностное и объемное микро- и наноструктурирование, фемтобиология и фотосинтез, применение лазерной техники в медицине, фотонная активация синтеза наноструктур – все эти вопросы интересуют научное сообщество. В статье рассмотрены приоритетные направления научных исследований в сфере фотоники, обсуждаемые на научных собраниях и форумах, в которых участвовали представители Российской академии наук (РАН) в 2010–2011 году.

Использование алмаза в электронике, оптоэлектронике, биосенсорике и электронике связано с его высокой химической и радиационной стойкостью, которые наряду с биосовместимостью и рядом других свойств обуславливают нарастающий интерес к алмазу. В настоящее время наблюдается тенденция к удешевлению стоимости алмаза, при этом синтетические алмазы имеют лучшие характеристики по сравнению с природными монокристаллами. Темой доклада члена-корреспондента РАН В.И. Конова стало поверхностное и объемное микро- и наноструктурирование алмазных материалов.

Синтетический алмаз можно получать несколькими методами. Один из них – метод CVD (chemical vapor deposition) – базируется на технологии газофазного плазмохимического осаждения на горячую подложку алмазных пленок [1]. В качестве газовой среды применяют смесь водорода и титана, при этом зона осаждения может достигать десятков сантиметров, а температура подложки не превышает 1000° С. Другой метод – НРНТ (high pressure high temperature) – предусматривает сжатие графитовой шихты при высоких значениях температуры и давления [2]. Добавление металлических катализаторов

помогает синтезировать моно- или поликристаллические образцы с размерами до 5–10 мм. Применение НРНТ-метода ограничено высоким содержанием азота и примесей в конечном продукте. После завершения процесса осаждения алмазная пластина или пленка отделяется от подложки. Применение монокристаллов алмаза в качестве подложки позволяет обеспечить эпитаксиальный рост пленок. Обнаружено, что при использовании моноизотопного углерода в метане для повышения качества CVD-алмазов его теплопроводность в поликристаллической форме превышает значения аналогичных показателей для природных монокристаллов [3].

Нанокристаллические алмазные пленки являются модификациями CVD-алмаза [4, 5]. Наноалмазные зерна диаметром 4–20 нм в матрице из полиацетилена и нанографита синтезируются при температурах, лежащих в диапазоне 400–600° С. Они имеют улучшенные значения оптической прозрачности, толщину до 20 мкм, шероховатость на уровне от 20 до 50 нм и высокую микротвердость – до 90 ГПа. Высокими значениями гладкости и твердости обладают алмазоподобные пленки, получаемые газофазным осаждением и вакуумным напылением [6].

Эффект термической графитизации алмаза применяется для изготовления бриллиантов [7,8]. Изучение спектров комбинационного рассеяния света, включая исследования электропроводности, подтверждают локальную графитизацию. При этом иногда проявляется вспученность участков поверхности, высота которой порой достигает десятков нанометров. Причина кроется в разной плотности графитизированного и алмазного материалов. Сканируя поверхность по контуру через фотошаблоны, можно формировать структуры проводящих дорожек и микро- и наноструктур на поверхности материала. Предварительное нанесение тонкопленочных покрытий на образец облегчает процесс его поверхностной графитизации.

При низкой интенсивности жесткого УФ-излучения возможна перестройка структуры алмаза: на поверхности появляются слабо связанные с решеткой алмаза кластеры и атомы углерода, удаляемые посредством реакции окисления при незначительном нагреве лазерными импульсами [9]. Многократное облучение в воздухе позволяет формировать на поверхности алмаза жестко контролируемые по глубине структуры глубиной до 10 нм.

При интенсивности, достаточной для испарения графитизи-

рованного слоя, наблюдается активная абляция алмаза, порог которой возрастает с увеличением длительности импульсов: от нескольких микрон за импульс для микросекундных импульсов до 50–100 нм/импульс для фемто- и пикосекундных импульсов. Особенностью абляции алмазных материалов является формирование фазового перехода "алмаз-графит" при отсутствии жидкой фазы в зоне и продуктах абляции. Важна минимизация влияния на качество лазерной обработки жидкой фазы материала – например, термокапиллярных волн на поверхности расплава и капель.

Графитизированный слой, который остается всегда на стенках и дне кратера по окончании действия импульса, препятствует повышению качества абляционного микроструктурирования поверхности. Его толщина эквивалентна толщине удаленного импульсом слоя алмаза. В этом случае облученная поверхность протравливается или окисляется, позволяя формировать на поверхности алмазных материалов субмикронные трехмерные структуры – например, дифракционные алмазные элементы – тонкие алмазные пластины с фазовым рельефом [10]. Получаемые алмазные оптические элементы обеспечивают трансформацию апертуры с заданным распределением энергии.

Эксимерные KrF-лазеры применяются для создания дифракционных алмазных элементов. Засвеченная квадратная диафрагма проецируется с десятикратным уменьшением в пятно 250 мкм² на поверхность образца,



В.И. Конов, член-корреспондент РАН

расположенного на управляемом компьютером двухкоординатном подвижном столе. Поверхность сканируется лазерным лучом: специальной программой в каждую точку подается определенное число импульсов, перемещение осуществляется с шагом 50 мкм. Аналогично создаются элементы со сложноструктурированной поверхностью на базе алмаза и ряда иных материалов для микросистемотехники, электроники и интегральной оптики [11].

Перспективным направлением являются технологии формирования структур внутри объема твердого тела. Они опираются на принципы программирования перемещения области фокальной перетяжки внутри облучаемого объекта, фазовые и структурные превращения материала, острую фокусировку излучения, минимизацию вложенной энергии импульса, учет механизма включения нелинейного поглощения в области высокой мощ-

ности излучения в фокальном объеме, прозрачность материала для низкоинтенсивного излучения. Фокусировка излучения, подаваемого в виде мощных наносекундных импульсов, внутри объема кварца или стекла приводит к растрескиванию (разрушению) материала в окрестностях и внутри фокального объема. Рассеяние искусственного или дневного света на сформированных дефектах создает эффект появления белой непрозрачной области внутри прозрачного образца. Таким образом, сканируя внутреннюю область образца, в ней создают фигуры и тексты. При переходе к фемтосекундным импульсам лазерное воздействие затрагивает меньшую по размерам область внутри материала. Поэтому фемтосекундные лазеры применимы для создания пространственно-модулированных по оптическим свойствам и лазерно-активных фотонных кристаллов [12].

Получение графитизированных сфер (капель) при сдвиге положения фокального объема навстречу лазерному лучу приводит к синтезу графитизированных нитей и изогнутых нитевидных структур. При выходе на поверхность образца графитизированного материала можно его удалить путем химического травления с последующим формированием структур и каналов в объеме алмаза. Это дает пищу конструированию устройств и компонентов на базе алмаза с полупроводниковым (диэлектрическим) материалом – алмазной матрицей, электропроводящих графитизированных структур и полых

каналов. Широкий спектральный диапазон прозрачности алмаза наряду с его высокой теплопроводностью позволяет конструировать различные метаматериалы и оптоэлектронные устройства [13, 14].

К числу технологий объемного микроstructuring алмаза следует отнести комбинацию поверхностной лазерной обработки (например, электронным пучком) с химическим осаждением и повторяющимся CVD-процессом синтеза алмаза. Данная технология – трехступенчатая [15]. Сначала из-за абляции алмазной поверхности на дне лазерного кратера образуется графитизированный слой. Затем в специальной ванне выполняется жидкостная металлизация поверхности образца. При этом на поверхности дорожки формируется структура "графитизированное покрытие – металлическая пленка". Перемещая затем образец в плазмохимический реактор, выполняют дополнительное осаждение CVD-алмаза. В итоге проводящая дорожка предстает в виде алмазной инкапсуляции.

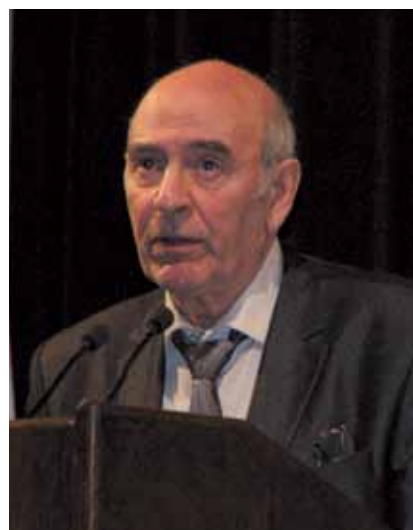
Многokrатное повторение процедуры способствует формированию внутри CVD-алмаза многослойных проводящих структур. В частности, полупроводник p-типа может быть синтезирован из CVD-алмаза при соосаждении бора.

О первичных процессах фотосинтеза и фемтобиологии говорили в своих выступлениях академик В.А.Шувалов и д.ф.-м.н. О.М.Саркисов. Изучая бактериальные реакционные центры с помощью рентгеноструктурного анализа кристаллов, научные группы под их руководством выявили расположение порядка 10 тысяч атомов хлорофилл-белкового комплекса, объединяющего 1 атом Fe, 2 молекулы менахинона (убихинона), 2 молекулы бактериофеофитина, 3 белковые субъединицы и 4 молекулы бактериохлорофилла. В последние годы в лабораториях учеными РФ был установлен факт формирования колебательного ядерного волнового пакета при возбуждении ультракороткими



В.А. Шувалов, академик РАН

лазерными импульсами в 20 фс первичного донора электрона. Когерентное движение пакета по потенциальной поверхности возбужденного состояния сопряжено с быстрыми начальными реакциями переноса электрона [16, 17]. Направленность и эффективность первичного разделения зарядов реакционных центров является следствием сочетания ряда факторов. Среди них можно отметить некогерентное изменение ядерных координат за счет переориентации гидроксильной группы тирозина и когерентный перенос электрона к первичному акцептору от возбужденного первичного донора электрона. Кинетика переноса электрона на первичный акцептор с первичного донора в реакционных центрах пурпурных бактерий харак-



О.М. Саркисов, д.ф.-м.н.

теризуется двумя временными константами – 4,3 пс (20%) и 1,1 пс (80%) [17, 18].

В фотосинтетических реакционных центрах пурпурной бактерии *Rhodobacter sphaeroides* методом фемтосекундной спектроскопии выявлена интересная зависимость. Оказалось, что наблюдаемое увеличение поглощения при 1080 нм и излучение с максимумом при 935–940 нм идентифицируют процесс разделения зарядов между молекулами бактериохлорофиллов. При использовании импульса света продолжительностью 20 фс в случае образования волновых пакетов происходит перенос электрона на последующий акцептор.

Цианобактерии, водоросли и зеленые растения используют фотосистему – хлорофилл-белковый комплекс, применяемый для восстановления ферредоксина энергией света [19, 20]. Рентгеноструктурный анализ с разрешением 0,25 нм комплекса фотосистемы цианобактерий *Synechococcus elongates* подтверждает наличие в ней 127 кофакторов и 12 белковых субъединиц. Подавляющее большинство молекул хлорофилла используются как антигенные пигменты, главной целью которых является поглощение светового возбуждения с его переносом в реакционный центр в середине комплекса фотосистемы. Применение линейно-поляризованного света для зондирования и накачки способствует появлению в дифференциальном спектре полосы при 660 нм.

Доклад члена-корреспондента РАН И.А.Шербакова затрагивал различные аспекты применения лазерной техники в медицине. Использование импульсных лазеров при воздействии на биоткань определяется целой совокупностью факторов. Среди них отмечают длительность импульса излучения с учетом термического и нетермического воздействия, плотность энергии и длину волны. Большой диапазон изменения длительности импульса способствует повышению интереса к изучению различных явлений, в т.ч. генерации и распространению ударных волн, оптическому-

пробую на поверхности мишени, образованию и развитию плазмы и многофотонному поглощению.

Применяемый в медицинских приборах механизм разрушения камней является многостадийным нелинейным процессом. После поглощения зеленой компоненты излучения на поверхности камня возникает оптический пробой, который сопровождается образованием плазменной искры и поглощением плазмой ИК-излучения. Образование и развитие кавитационных пузырей связано с генерацией слабой ударной волны, предшествующей мощной ударной волне при коллапсе кавитационного пузыря. Представленный метод литотрипсии приводит не только к радикальному снижению числа осложнений и сокращению послеоперационного периода лечения. Отмечают высокую скорость фрагментации – продолжительность разрушения варьируется в диапазоне 10–79 с, все зависит от механической прочности и твердости камней. Также необходимо отметить безопасность воздействия на окружающие мягкие ткани (ударная волна ими не поглощается и не наносит им вреда). Отсутствие повреждения волоконного инструмента при доставке излучения и высокая эффективность при фрагментации камней разной локализации и различного химического состава – дополнительные преимущества метода. Например, комплекс "Лазурит" включает скальпель-коагулятор, используемый для проведения операций на кровенаполненных органах. Резекция опухолей производит-



В.М. Иевлев, академик РАН

ся без пережатия почечных сосудов с минимальной кровопотерей. Лапароскопический доступ позволяет одновременно проводить гемостаз и резекцию опухоли с достижением абластичности раны.



И.А. Щербаков, член-корреспондент РАН

Офтальмологическая система "Микроскан" для рефракционной хирургии (коррекция астигматизма, дальнозоркости и близорукости) на базе ArF-эксимерного лазера с длиной волны излучения 193 нм создана в Институте общей физики (ИОФ) РАН. При частоте повторения импульсов 300 Гц коррекция зрения на одну диоптрию занимает 5 с, поскольку излучение с длиной волны 193 нм интенсивно поглощается глазной роговицей. Более 40 клиник РФ оснащены установкой "Микроскан", порядка 55% внутреннего рынка занимают разработанные в ИОФ РАН офтальмологические эксимерные системы для рефракционной хирургии.

Фемтосекундный лазер "Фемто Визум", разработанный Центром физического приборостроения ИОФ РАН, предназначен для интрастромальной обработки роговицы с длительностью импульса от 250 до 400 фс и длиной волны излучения 1,054 мкм. Принцип действия основан на многофотонном поглощении и фотодеструкции тканей роговицы. Прибор применяется как прецизионный скальпель для микроразрезов внутри роговицы без влияния на ее поверхностные слои, для послойного расслоения роговицы вместо микрокератома, для кератопластики и создания интрастромальных каналов.

МНТК "Микрохирургия глаза", Центром физического приборостроения ИОФ РАН, МГУ им. М.В.Ломоносова и Институтом проблем лазерных и информационных технологий (ИПЛИТ) РАН при поддержке Федерального агентства по науке и инноваци-

ям разработаны офтальмологический комплекс, состоящий из диагностической аппаратуры (в т.ч. сканирующего офтальмоскопа и аберрометра), фемтосекундный комплекс "Фемто Визум" и модернизированная установка "Микроскан Визум".

Для фотодинамической диагностики и терапии рака также применяется лазер: монохроматическое излучение инициирует

фотохимические реакции с биологическими преобразованиями в тканях. Из расчета – доза введенного на 1 кг веса пациента фотосенсибилизатора колеблется от 0,2 до 2 мг. Вводимый в организм больного фотосенсибилизатор накапливается преимущественно в опухоли. Последующая флуоресценция указывает на место ее локализации. При увеличении мощности излучения образуется

синглетный кислород, разрушающий опухоль. Поскольку введение фотосенсибилизатора может иметь побочные эффекты, нередко применяется метод лазерно-индуцированной аутофлуоресценции. В ряде случаев флуоресцируют именно клетки опухоли, в то время как у здоровых этот эффект не наблюдается. В ИОФ РАН изготовлено свыше 200 экземпляров приборов

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ РАМАНОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР M833

Компания "СоларЛС" (Минск) представляет автоматизированный длиннофокусный сканирующий спектрометр M833 (рис.1), оптимизированный для решения задач рамановской и флуоресцентной спектроскопии высокого разрешения.

Прибор M833i (версия Imaging), дополненный охлаждаемой матрицей серии S7031-1007 Hamamatsu (размер матрицы 24,6×2,9 мм, размер пиксела 24×24 мкм, АЦП 16 бит) в режиме суммирования строк (binning), а также аксессуарами для ввода излучения в волокно и для согласования апертур монохроматора и волокна, является системой, идеально подходящей для регистрации рамановских спектров с волоконным вводом. Режим Imaging обеспечивает абсолютную компенсацию астигматизма с сохранением идеального качества линии и, в частности, позволяет эффективно собрать весь полезный сигнал из волокна на ограниченный по высоте детектор.

На рис.2 представлен спектр комбинационного рассеяния кристалла парателлурита TeO_2 , за-

регистрированный с помощью M833i с дифракционными решетками 1200 штр/мм. В качестве лазера возбуждения был использован одномодовый лазер модели STA-01 (532 нм, 10 мВт) производства компании "Станда" (Литва). Регистрация комбинационного рассеяния проводилась под углом 90° к возбуждающему излучению. Сбор рассеянного излучения и доставка его в волокно осуществлялись с помощью широкоапертурного конденсора PS-3 производства "СоларЛС" (угол охвата 37°), состоящего из линзы-мениска и двух объективов-ахроматов. Согласование апертур оптического волокна и монохроматора обеспечивалось с помощью ахроматического адаптера АФА производства "СоларЛС". Общая чувствительность вышеописанной системы возбуждения/регистрация позволяла уверенно получать рамановские спектры TeO_2 при времени экспозиции менее 30 с.

Приведенный на рисунке спектр демонстрирует уникальность спектрометра M833 для рамановских применений – его спо-

собность регистрировать и стоксовы, и антистоксовы компоненты спектра, а также слабые рамановские сдвиги на расстоянии до 20 см^{-1} от линии Релея без использования Notch- и Edge-фильтров. Чрезвычайно высокая для длиннофокусного прибора светосила (1:5,5), а также низкий уровень рассеянного света, обусловленный уникальной схемой с двойной дисперсией и отсутствием перетражений, обеспечивают актуальность M833 для применений в спектроскопии рамановского комбинационного рассеяния, а также в других случаях работы со слабыми сигналами.

Таким образом, автоматизированный рамановский спектрометр M833 представляет собой новый мощный инструмент для исследований в области высокоразрешающей рамановской и флуоресцентной спектроскопии.

ЗАО "СоларЛС"
220024 Республика Беларусь,
г. Минск, пер. Стебенева, 4
телефон: +375(17)201_99_40
факс: +375(17)201_95_96
info@solarls.eu, www.solarls.eu



Рис.1. Рамановский монохроматор/спектрограф M833

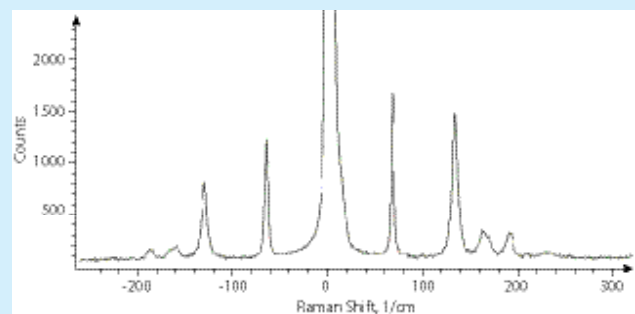


Рис.2. Спектр комбинационного рассеяния кристалла парателлурита TeO_2 , полученный с помощью M833

для фотодинамической терапии и флуоресцентной диагностики. Более 150 приборов расположены в научных центрах и клиниках российской столицы, порядка 20 – в других регионах РФ. Около 50 находятся в зарубежных мед-центрах.

Выступление заведующего кафедрой Воронежского государственного университета академика В.М.Иевлева было посвящено фотонной активации синтеза наноструктур. Рассматривался синтез пленок карбида вольфрама и CuInSe_2 , ориентированных наноструктурированных пленок SiC на Si, контактно-металлизированных систем СБИС на основе пленок силицидов титана, нанокристаллических пленок SiC на SiO_2 и оксидирование пленок с гетероструктурой Ti/SiO₂/Si и металлов (Ti/фторфлогопит).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Spitsin V., Bouilov L., Derjaguin B.** Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. – *Journal of Crystal Growth*, 1981, v. 52.
2. **Burns R., Hansen J., Spits R. et al.** Growth of high purity large synthetic diamond crystal. – *Diamond and Related Materials*, 1999, p. 1433.
3. **Инюшкин А., Ральченко В., Талденков А. и др.** Значительный рост теплопроводности поликристаллического CVD-алмаза при изотопном обогащении. – *Краткие сообщения по физике. ФИАН*, 2007, № 11.
4. **Konov V., Smolin A., Ealchenko V. et al.** D.C. arc plasma deposition of smooth nanocrystalline diamond films. – *Diamond and Related Materials*, 1995, v. 4.
5. **Gruen D.** Nanocrystalline diamond films. – *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1999, v. 29.
6. **Lifshitz Y.** Diamond-like carbon – present status. – *Diamond and Related Materials*, 1999, v. 8.
7. **Агеев В., Буйлов Л., Конов В. и др.** Взаимодействие лазерного излучения с алмазными пленками. – *Доклады АН СССР*, 1988, т. 303 (3).
8. **Кононенко В., Кононенко Т., Пименов С. и др.** Влияние длительности импульса на графитизацию алмаза в процессе лазерной абляции. – *Квантовая электроника*, 2005, т.35, № 23.
9. **Кононенко В., Коменок М., Пименов С., Конов В.** Фотоиндуцированное лазерное травление алмазной поверхности. – *Квантовая электроника*, 2007, т. 37, № 11.
10. **Сойфер В.** Методы компьютерной оптики. – М.: Физматлит, 2003.
11. **Kononenko V., Konov V., Pimenov S. et al.** CVD-diamond transmissive optics for CO₂-lasers. – *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 2000, v. 10, № 2.
12. **Kononenko V., Pashinin V., Komlenok M., Konov V.** Laser-induced modification of bulk fused silic by femtosecond pulses. – *Laser Physics*, 2009, v. 19 (6).
13. **Kononenko T., Komlenok M., Meier M. et al.** Microconstructing of diamond bulk by IR femtosecond laser pulses. – *Applied Physics*, 2008, v. 90.
14. **Kononenko T., Komlenok M., Pashinin V. et al.** Femtosecond laser microconstructing in the bulk of diamond. – *Diamond and Related Materials*, 2009, v. 18.
15. **Pimenov S., Shafeev G., Konov V., Loubnin E.** Electroless metallization of diamond films. – *Diamond and Related Materials*, 1996, v. 5.
16. **Yakovlev A., Vasilieva L., Shkuropatov A. et al.** Mechanism of charge separation and stabilization of separated charges in reaction centres of *Chloroflexus aurantiacus* and of YM210W(L) mutants of *Rhodospira sphaeroides* excited by 20 fs pulses at 90 K. – *Journal of Physical Chemistry*, 2003, v. 107.
17. **Yakovlev A., Jones M., Potter J. et al.** Primary charge separation between P* and BA: Electron-transfer pathways in native and mutant GM203L bacterial reaction centers. – *Chemical Physics*, 2005, v. 319.
18. **Shuvalov V., Yakovlev A.** Coupling of nuclear wave-packet motion and charge separation in bacterial reaction centers. – *FEBS Letters*, 2003, v. 540.
19. **Шувалов В.** Первичное преобразование световой энергии при фотосинтезе / Ред. Литвин Ф. – М.: Наука, 1990.
20. **Karapetyan N., Schodder E., van Grondelle R., Decker J.** The long wavelength chlorophylls of photosystem I. – *Photosystem I. The light-driven plastocyanin: ferredoxin oxidoreductase* / Ed. Golbeck J. Dordrecht: Springer, 2006.