РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

РФФИ

ISSN 1605-8070

ВЕСТНИК РФФИ

3(83) июль-сентябрь 2014

ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК:
ФОТОНИКА И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛАЗЕРНЫЕ И ЛАЗЕРНО-ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

стр. 10

ВЕСТНИК РФФИ

№ 3 (83) июль–сентябрь 2014 года

Основан в 1994 году

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати,

рег. № 012620 от 03.06.1994 г.

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение

«Российский фонд фундаментальных исследований»

Главная редакция:

главный редактор В.Я. Панченко,

заместитель главного редактора В.В. Квардаков,

приглашенный редактор В.М. Гордиенко

Редакционная коллегия:

В.А. Геловани, Ю.Н. Кульчин, В.П. Матвеенко, Е.И. Моисеев,

А.М. Музафаров, А.С. Сигов, Р.В. Петров, И.Б. Федоров, В.В. Ярмолюк,

П.П. Пашинин, Е.Н. Черных, В.А. Шахнов

Редакция:

В.С. Бараева, Н.В. Круковская

Адрес редакции:

119991, Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (499) 586-02-00

e-mail: pressa@rfbr.ru

© Российский фонд фундаментальных исследований, 2014.

RFBR JOURNAL RFBR

Number 3 (83) July-September 2014

Founded in 1994

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media,
reg. Number 012620 of 03.06.1994

The Founder
Federal State Institution
«Russian Foundation for Basic Research»

Editor-in-Chief V. Panchenko,
Deputy Chief Editor V. Kvardakov,
Guest Editor V. Gordienko

Editorial Board:

V. Gelovani, J. Kulchin, V. Matveenko, E. Moiseev,
A. Muzafarov, A. Sigov, R. Petrov, I. Fedorov, V. Yarmolyuk,
P. Pashinin, E. Chernykh, V. Shakhnov

Editorial:

V. Baraeva, N. Krukovskaya

Editorial address:

32a, Leninsky Prospect, Moscow, 119991, Russia
Tel.: (499) 586-02-00
e-mail: pressa@rfbr.ru

© Russian Foundation for Basic Research, 2014.

«Вестник РФФИ»
№3 (83) июль-сентябрь 2014 г. (Приложение к «Информационному бюллетеню» № 21)

КОЛОНКА ПРИГЛАШЕННОГО РЕДАКТОРА

Статья, посвященная тематическому редактору В.М. Гордиенко.....6

Гордиенко В.М.
Фотоника и перспективные лазерные и лазерно-информационные технологии.....8

ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК: ФОТОНИКА И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛАЗЕРНЫЕ И ЛАЗЕРНО-ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Симонова В.А., Саватеева Е.В., Карабутов А.А., Карабутов А.А. (мл.), Каптильный А.Г., Ксенофонтов Д.М., Подымова Н.Б.
Оптико-акустическая и лазерная ультразвуковая диагностика и дефектоскопия.....10

Ангелуц А.А., Балакин А.В., Евдокимов М.Г., Есаулков М.Н., Назаров М.М., Ожередов И.А., Сапожников Д.А., Солянкин П.М., Шкуринов А.П., Панченко В.Я.
Терагерцовые спектры и изображения.....21

Гончаров А.С., Ирошников Н.Г., Ларичев А.В
Измерение и коррекция аберраций в задачах физиологической оптики.....37

Багратаишвили В.Н., Рыбалтовский А.О., Минаев Н.В., Юсупов В.И., Цыпина С.И.
Лазерная самоорганизация структур из наночастиц в полимерных, пористых и коллоидных системах.....44

Низьев В.Г., Мирзаде Ф.Х.,
Численное моделирование лазерного спекания металлических порошков.....58

Новодворский О.А., Рыльков В.В., Храмова О.Д., Лотин А.А., Паршина Л.С.
Новые подходы в реализации импульсного лазерного синтеза материалов и структур микро- и нанофотоники.....68

Соколов В.И., Ахманов А.С., Игумнов С.М., Молчанова С.И., Савельев А.Г., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В., Хайдуков К.В., Панченко В.Я.
Разработка элементной базы высокоскоростных интегрально-оптических устройств на основе новых полимерных материалов.....78

"RFBR Journal"
N 3 (83) July–September 2014 (Supplement to RFBR "Information Bulletin" No 21)

GUEST EDITOR'S COLUMN

About the Editor of the Thematic Section V. Gordienko.....6

Gordienko V.M.
Photonics and Advanced Laser and Laser-Information Technologies.....8

THEMATC SECTION: PHOTONICS AND ADVANCED LASER AND LASER-INFORMATION TECHNOLOGIES

Simonova V.A., Savateeva E.V., Karabutov A.A., Karabutov A.A. (ml.), Kaptilniy A.G., Ksenofontov D.M., Podymova N.B.
Optoacoustic and Laser Ultrasonic Diagnostic and Defectoscopy.....10

Angeluts A.A., Balakin A.V., Evdokimov M.G., Esaulkov M.N., Nazarov M.M., Ozheredov I.A., Sapozhnikov D.A., Solyankin P.M., Shkurinov A.P., Panchenko V.Ya.
Terahertz Spectroscopy and Imaging.....21

Goncharov A.S., Iroshnikov N.G., Larichev A.V.
Measure and Correction of Aberrations for Physiological Optics.....37

Bagratashvili V.N., Rybaltovskii A.O., Minaev N.V., Yusupov V.I., Tsypina S.I.
Laser Self-Organization Structures from Nanoparticles in Polymer, Porous and Colloidal Systems.....44

Niziev V.G., Mirzade F.Kh.
Numerical Modeling of Laser Sintering of Metall Powders.....58

Novodvorsky O.A., Rylkov V.V., Khramova O.D., Lotin A.A., Parshina L.S.
New Approaches in Realization of Pulse Laser Synthesis of Materials and Structures Micro and Nanophotonics.....68

Sokolov V.I., Akhmanov A.S., Igumnov S.M., Molchanova S.I., Savelyev A.G., Tyutyunov A.A., Khaydukov E.V., Khaydukov K.V., Panchenko V.Ya.
Development of the Element Base for High-Speed Integrated Optic Devices Based on Novel Polymer Materials.....78

О редакторе тематического блока профессоре, докторе физико-математических наук В.М. Гордиенко

Вячеслав Михайлович ГОРДИЕНКО

- *Доктор физико-математических наук, профессор*
- *Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра общей физики и волновых процессов*
- *Заведующий лабораторией Нелинейной оптики имени Р.В. Хохлова*
- *Заместитель председателя экспертного Совета по физике*

Гордиенко Вячеслав Михайлович родился в Макеевке Донецкой области в 1944 г. В 1969 г. закончил физический факультет Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова по кафедре общей физики для механико-математического факультета. С 1970 г. начал трудиться на кафедре волновых процессов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, работая под руководством таких выдающихся ученых в области нелинейной оптики как Р.В. Хохлов и С.А. Ахманов. В 1977 г. Вячеслав Михайлович защитил кандидатскую диссертацию, а в 1998 г. докторскую по лазерной физике, тематика которой была посвящена нелинейным взаимодействиям интенсивного пико- и фемтосекундного лазерного излучения с веществом в сильно неравновесном состоянии. В 1986 г. В.М. Гордиенко был назначен заведующим лабораторией нелинейной оптики имени Р.В. Хохлова. В 1999 г. ему было присвоено звание профессора. Профессор В.М. Гордиенко известен научной общественности как крупный ученый, внесший существенный вклад в разработку и создание мощных пиколазерных систем, работающих в УФ, видимом и среднем ИК спектральных диапазонах.

В.М. Гордиенко выполнил ряд исследований, направленных на изучение нелинейных взаимодействий интенсивного пико- и фемтосекундного лазерного излучения с веществом в сильно неравновесном состоянии. Им были проведены пионерские исследования по нелинейной релаксации молекул, сильно возбужденных резонансным ИК лазерным излучением, разработаны методы четырехфотонной спектроскопии дипольно-разрешенных колебательных мод многоатомных молекул, получены новые результаты при изучении лазерно-индуцированных процессов тепло- и массопереноса в конденсированных и газовых средах. Существенный вклад внес В.М. Гордиенко в развитие методов и техники дистанционной доплеровской диагностики ветровых потоков в атмосфере. Им были предложены и реализованы методы оперативной диагностики процессов массо-переноса по доплеровскому сигналу обратного рассеяния при воздействии интенсивного лазерного излучения на поверхность твердого тела и биоткани.

В.М. Гордиенко является одним один из создателей нового направления в лазерной физике, связанного с взаимодействием сверхсильных световых полей с веществом. В его лаборатории получены пионерские результаты по генерации рентгеновского излучения сверхкороткой длительности из высокотемпературной плазмы, зажигаемой сверхинтенсивным фемтосекундным лазерным излучением на поверхности твердотельной мишени, разработана концепция применения наноструктурированных мишеней для управления параметрами лазерно-индуцированной плазмы, выявлена роль поверхностных электромагнитных волн в процессе генерации второй гармоники, возбуждаемой в высокотемпературной приповерхностной плазме, исследованы ядерные процессы, инициируемые в высокотемпературной плазме твердотельной плотности.

В последнее время профессор В.М. Гордиенко выполнил ряд исследований, направленных на получение спектрально яркого характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии сверхинтенсивного фемтосекундного лазерного излучения с молекулярными кластерами. Им разработана концепция создания сверхмощного лазерного излучения десятимикронного диапазона.

Результаты научных исследований профессора В.М. Гордиенко опубликованы в ведущих научных журналах. В.М. Гордиенко – автор около 200 научных статей.

Вячеслав Михайлович уделяет огромное внимание молодежи. Под его руководством защищено около 40 дипломных работ, 17 кандидатских диссертаций. Многие его ученики успешно трудятся в научных институтах и вузах в нашей стране и за рубежом, некоторые их них достигли уровня руководителей подразделений или стали профессорами.

Фотоника и перспективные лазерные и лазерно-информационные технологии

Гордиенко В.М.

В последние два десятилетия сформировался ряд направлений оптических исследований, которые объединяются общим понятием фотоника. В современном представлении фотоника осуществляет связь между фундаментальными проблемами, решаемыми квантовой электроникой, лазерной физикой, нелинейной оптикой и актуальными практическими задачами, направленными на разработку новых лазерных и лазерно-информационных технологий, ориентированными на интегральную, волоконную, адаптивную оптику, микро- и нанооптику, волноводную опто-электронику и др. Возникло и динамично развивается такое мощное направление как оптоинформатика, связанное с исследованием, разработкой аддитивных технологий для создания материалов и устройств нового поколения, технологий и устройств передачи, приема, обработки, хранения и отображения информации на основе оптических технологий.

Фотоника в широком смысле является областью физики и технологии, в основе которой лежит генерация, контроль и преобразование оптических сигналов. Диапазон применений последних достижений фотоники значителен. Он охватывает новые технологии получения материалов, перспективные методы биомедицинской диагностики и лечения (биофотоника), передовые лазерно-медицинские технологии модификации и обработки биотканей с использованием сигналов обратной связи. Следует отметить также и новые подходы по транспортировке лазерного излучения в газовых средах в интересах задач экологического мониторинга. Обращает внимание и то обстоятельство, что значительная часть стратегически важных технологических направлений в мире опирается на достижения фотоники. Это касается как социально-значимых технологий, так и технологий специального назначения. Очевидно, что достижения в области фотоники определяют и перспективы мирового инновационного развития. Фотоника считается одним из ключевых направлений VI технологического уклада. Отметим, что уже в ближайшие годы мировой рынок фотоники может превысить уровень в 500 млрд долларов.

Заметное место в конкурсных программах, выполняющихся под эгидой РФФИ, занимают проекты, связанные с фотоникой. В настоящем тематическом выпуске Вестника

РФФИ «Фотоника и перспективные лазерные и лазерно-информационные технологии» представлен материал, отражающий ту часть научных исследований, связанных с фотоникой, которые выполнялись в Институте лазерных и информационных технологий РАН. Симптоматично, что мировые исследования в области фотоники начали активно развиваться примерно в одно время с принятием госструктурами нашей страны решения о создании ИПЛИТ РАН, отметившего ныне 35-летие с начала научной и технологической деятельности.

В настоящем выпуске наряду с работами из ИПЛИТ РАН приведены результаты исследований из других организаций, выполненных как в рамках совместных работ, так и «навеянных» общими научными интересами.

Содержание статей настоящего номера журнала отвечает мировым тенденциям развития исследований в области фотоники, что позволяет читателю хотя бы отчасти представить состояние фундаментальных исследований и ожидаемые перспективы создания новых лазерных и лазерно-информационных технологий в нашей стране. Симптоматично, что журнал выходит в преддверии наступающего 2015 г., который на пленарном заседании 68-й сессии Генеральной ассамблеи ООН был провозглашен годом света и световых технологий.

INTERNATIONAL YEAR OF LIGHT 2015

Оптико-акустическая и лазерная ультразвуковая диагностика и дефектоскопия*

Симонова В.А., Саватеева Е.В., Карабутов А.А., Карабутов А.А. (мл.), Каптильный А.Г., Ксенофонтов Д.М., Подымова Н.Б.

Дан обзор современного состояния оптико-акустической диагностики гетерогенных сред. Обсуждаются возможности и достижения лазерного ультразвукового метода в задачах исследования неоднородных сред и приведены наиболее значимые интересные результаты, полученные нами этим методом за последние 5 лет.

Ключевые слова: оптоакустика, лазерный ультразвук, томография, сверхкритические состояния металлов, дефектоскопия, композиты, остаточные напряжения, напряженные состояния.

* *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-02-00940-а, 10-02-01468-а, 05-08-50348-а, 09-02-12427-офи_м, 08-02-12071-офи, 11-02-13108-офи-м, 10-02-90041-Бел_а, 13-02-13102 офи_м)*

Обнаружение дефектов

В последние несколько лет оптико-акустическая диагностика является интенсивно развивающейся областью исследования гетерогенных сред. В основе данной методики лежит оптико-акустический эффект, суть которого состоит в возбуждении звука при нестационарном нагреве среды излучением (в частности, светом).

Подробнее о каждом из направлении лазерной оптоакустики можно найти информацию в обзорах [1–4]. В данном пункте приведены наиболее интересные, по мнению авторов, результаты, полученные сотрудниками ИПЛИТ РАН в соавторстве с лабораторией нелинейной акустики МГУ имени М.В. Ломоносова, ВИАМ, ОКБ «Сухой». Все представленные далее результаты являются оригинальными разработками авторов.

Одним из первых разработанных нами и ныне коммерчески доступных лазерно-ультразвуковых приборов является лазерно-ультразвуковая система ЛУУД-01 (лазерный ультразвуковой универсальный дефектоскоп), в котором заложена схема ультразвуковой диагностики в эхо-режиме с опто-акустическим (ОА) генератором. Приведем технические характеристики лазерно-ультразвуковой системы ЛУУД-01: полоса рабочих частот ультразвука 0,1–6,6 МГц; разрешение по глубине 0,2 мм для металлов, 0,3 мм для композитных материалов; разрешение поперечное 4 мм; максимальные глубины исследования 65 мм для дюраля, 35 мм для композитных материалов; отношение сигнал-шум более 50 дБ.

Наиболее простой задачей лазерно-ультразвуковой диагностики является обнаружение дефектов. Ультразвуко-

СИМОНОВА Варвара Аркадьевна
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

САВАТЕЕВА Елена Васильевна
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

КАРАБУТОВ Александр Алексеевич
профессор, доктор физико-математических наук, МЛЦ МГУ имени М.В. Ломоносова, заведующий лабораторией Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

КАРАБУТОВ Александр Александрович
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

КАПТИЛЬНЫЙ Александр Григорьевич
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Объединенного Института Высоких Температур РАН.

КСЕНОФОНТОВ Дмитрий Михаилович
научный сотрудник Международного лазерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова.

ПОДЫМОВА Наталья Борисовна
кандидат физико-математических наук, старший преподаватель Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

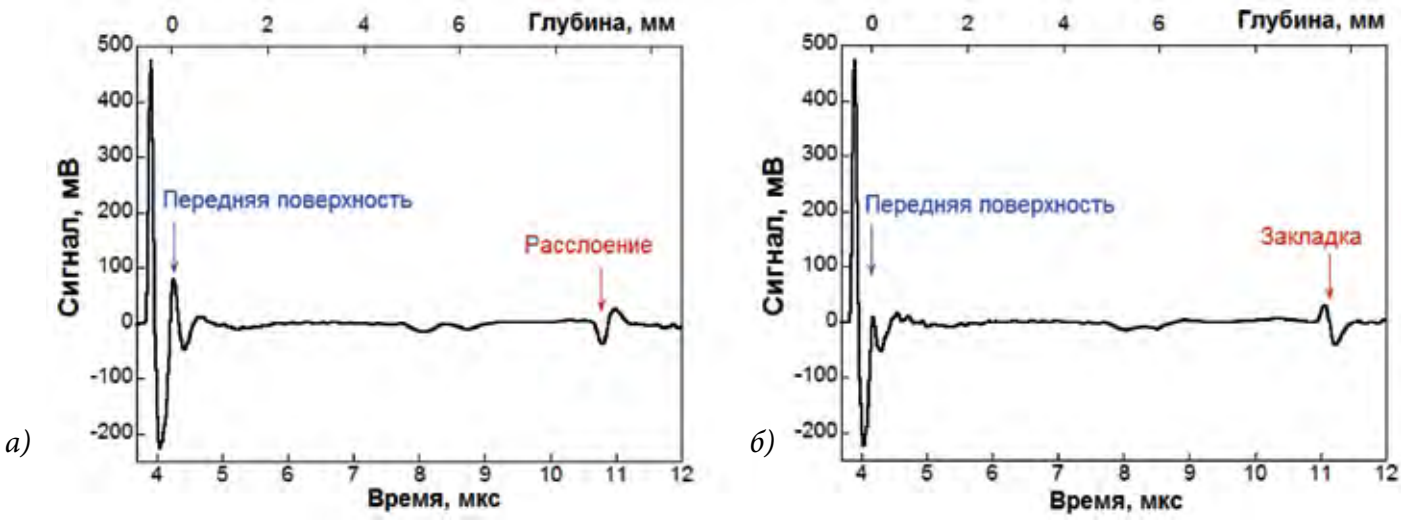


Рис. 1. Оптико-акустические сигналы, возбуждаемые лазером в графитоэпоксидном образце: а) область с расслоением, б) область с латунной закладкой

вая дефектоскопия основана на том, что дефект и окружающая его область имеют различные акустические импедансы. Однако отличие лазерного ультразвука от стандартной ультразвуковой дефектоскопии заключается в том, что возбуждаемый лазером акустический сигнал имеет апериодичную форму без реверберацией (*рис. 1*). Это позволяет сохранять информацию о фазе. По фазе сигнала можно отличить тип дефекта: или это более жесткое включение, или расслоение.

Лазерный ультразвуковой метод обеспечивает эффективное возбуждение в широком спектральном диапазоне от единиц до десятков мегагерц. Малая длительность зондирующего ультразвукового импульса приводит к повышению продольного пространственного разрешения при сохранении разумной ширины полосы сигнала. Малый диаметр зондирующего пучка позволяет повысить чувствительность, а периодичность зондирующего импульса обеспечивает практическое отсутствие «мертвой зоны», характерных для традиционных ультразвуковых методов. Все это позволяет использовать лазерный ультразвуковой метод в ряде задач, недоступных традиционным ультразвуковым сканерам.

Приведем пример. На *рис. 1* приведены два сигнала, полученных при помощи лазерного ультразвукового дефектоскопа ЛУУД-01. Объектом исследования был один и тот же графито-эпоксидный образец, в котором искусственно были созданы дефекты. Один дефект представлял собой латунную закладку, второй – плоское расслоение.

Сигнал, представленный на *рис. 1а*, получен в области, где имелось расслоение. Видно, что сигнал от дефекта приходит в противофазе по сравнению с сигналом от передней поверхности образца. Расслоение находится на глубине 9 мм от поверхности образца. На *рис. 1б* показан сигнал, который зарегистрирован в области, где была латунная закладка. Видно, что сигнал, пришедший во время 11 мкс (соответствует 9,5 мм) имеет ту же фазу, что и сигнал от поверхности, следовательно, дефект, находящийся на этой глубине, имеет акустический импеданс больше, чем окружающие точки.

Еще одной особенностью лазерной ультразвуковой дефектоскопии является высокое пространственное разрешение. Это позволяет не только обнаруживать мелкие дефекты, но и визуализировать слои композитных материалов. На *рис. 2* представлен сигнал, полученный при исследовании графито-эпоксидного композитного образца. Особенностью данного образца являлось наличие упрочняющего верхнего слоя.

На *рис. 2а* представлены два сигнала, полученные при помощи лазерного ультразвукового дефектоскопа ЛУУД-01. Сигнал, показанный при помощи пунктирной линии, получен в области, в которой образец не имеет покрытия. Сплошная линия представляет сигнал, зарегистрированный в области, где образец покрыт сверху упрочняющим слоем. По сигналам на *рис. 2а* и известной скорости продольной волны можно опреде-

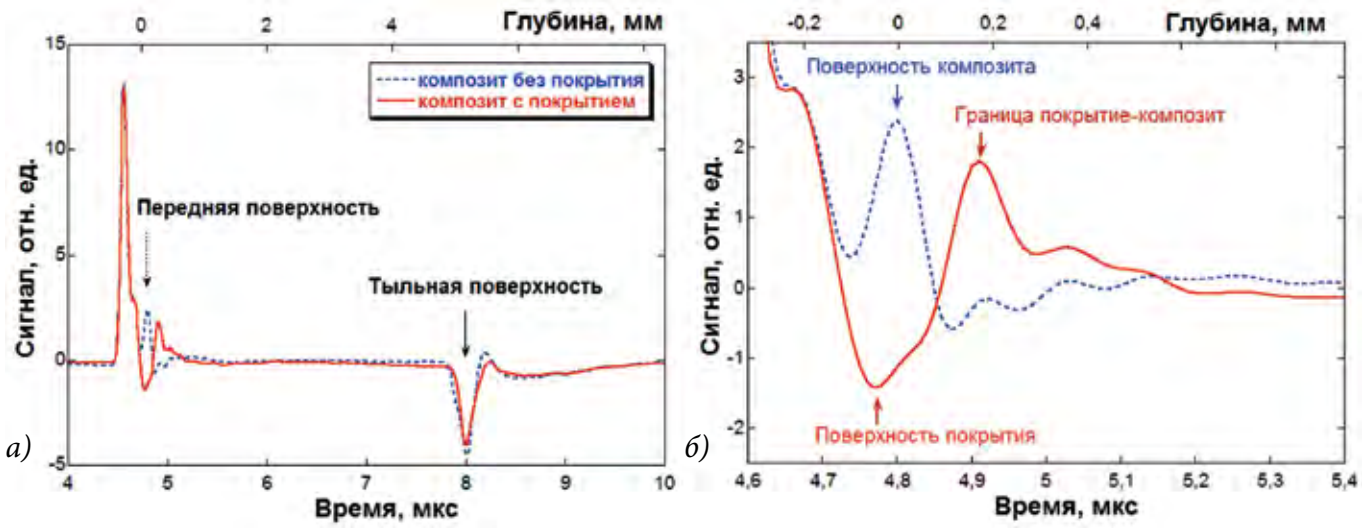


Рис. 2. Оптико-акустические сигналы, возбуждаемые лазером в графитоэпоксидном образце с покрытием: а) полный трек, б) часть трека в масштабе

лить толщину образца, которая была равна 5,2 мм, что полностью соответствует измерениям при помощи штангенциркуля. На *рис. 2б* показана часть сигналов в увеличенном масштабе. По сигналам на *рис. 2б* можно определить, что поверхность покрытия равна 0,16 мм. При помощи лазерного ультразвукового эхо-метода возможно не просто определять толщины покрытий от точки к точке, но также определить дефекты покрытия: неравномерность толщины, области отслоения покрытий и т.д.

В настоящий момент во многих отраслях промышленности (авиационной, космической и т.д.) используются интегральные конструкции. Исследование качества интегральных конструкций является важной задачей, которая напрямую связана с обеспечением безопасности жизнедеятельности человека. В качестве примера применения лазерной ультразвуковой диагностики приведем исследование интегральной конструкции, имеющей Т-стык. Т-стык представляет собой две композитные плиты, склеенные друг с другом. Приведем два сигнала, полученные в разных точках данного образца. Схема проведения эксперимента приведена на *рис. 3а.* Образец имел покрытие на передней поверхности. *На рис. 3б* показан В-скан, полученный путем сканирования через Т-стык. Подчеркнем значимость данного результата: в стандартном ультразвуковом дефектоскопе клееные конструкции не визуализируются.

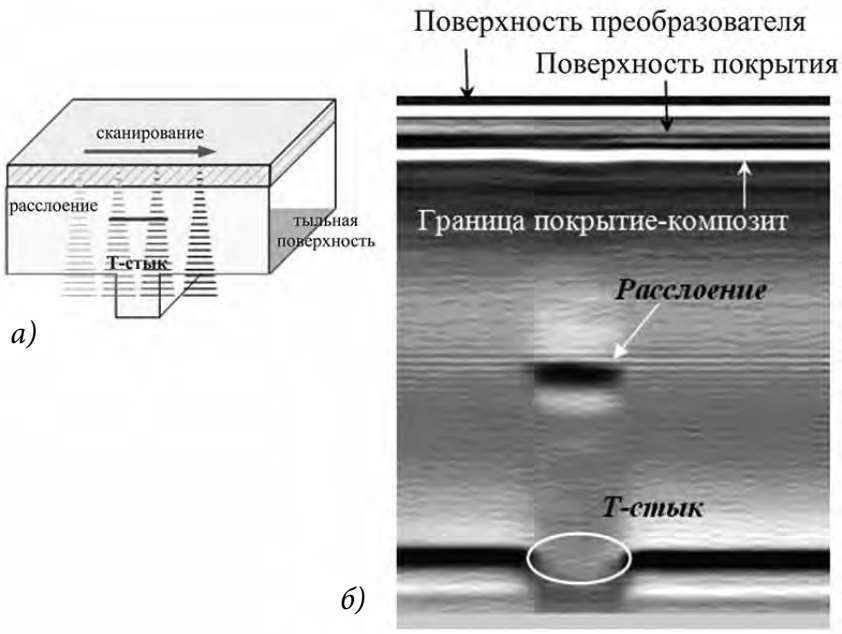


Рис. 3. Результаты исследования интегральной конструкции, имеющей Т-стык, путем сканирования: схема эксперимента а), В-скан б)

Если дефекты имеют еще меньшие размеры (например, микропоры), распознать их на А-треке будет невозможно. На текущий момент определение пористости образцов неразрушающим методом возможно только с помощью рентгенографии. Однако, если количество таких дефектов достаточно велико, т.е. они образуют облака микродефектов, тогда можно оценить интегральное количество подобных дефектов. Это было реализовано в [5, 6]. Задачей была разработка методики определения интегральной пористости образца при одностороннем доступе к нему. Было замечено, что рассеянный от пористого образца

акустический сигнал имеет стохастическую составляющую, так называемый структурный шум. Причем мощность структурного шума W зависит от величины пористости образца P. Одновременно было выяснено, что скорость звука в образце c_l изменяется в зависимости от объемного содержания пор [6, 7]. Было показано, что пористость вносит вклад в хвост сигнала. Структурный шум, связанный с пористостью, приводит к тому, что на гладкой огибающей сигнала появляются стохастические компоненты. Вычисляя мощность структурного шума W и измеряя скорость звука в образце, можно получить калибровочную кривую зависимости пористости P от мощности структурного шума W [6, 7].

Таким образом, перечисленные выше примеры демонстрируют, что лазерная ультразвуковая диагностика является методом, чувствительным к изменениям плотности материала, его сплошности, скорости ультразвуковых волн в материале. Поэтому все то, что влияет на изменение этих параметров, можно зарегистрировать при помощи лазерной ультразвуковой диагностики.

Напряженные состояния материалов

В качестве примера применения лазерного ультразвукового метода приведем исследования напряженных состояний в металлах. Проблема увеличения времени эксплуатации металлических конструкций и повышения их прочности приводит одновременно к созданию методов упрочнения материалов, а также развитию методик измерения остаточных напряжений, возникающих при тепловом или механическом воздействии на материал. Широкое применение лазерный ультразвуковой метод нашел в дефектоскопии железнодорожных рельсовых плетей [8, 9].

Особую нишу среди неразрушающих методов занимают ультразвуковые методы. Они основаны на определении остаточных напряжений по измерению задержки распространения продольных или сдвиговых акустических волн, поскольку механические напряжения приводят к изменению скорости звука в среде. Среди преимуществ ультразвука можно выделить относительную простоту в реализации измерений, дешевизну и компактность измерительной аппаратуры, а также универсальность подхода для всех материалов.

Одна из основных сложностей этого метода заключается в том, что относительное изменение скорости звука, даже при напряжениях на пороге текучести, невелико и, как правило, не превышает нескольких процентов. При типичных напряжениях порядка 100 МПа относительное изменение скоростей упругих волн лежит в диапазоне 10^{-3}–10^{-4}. Поэтому требуется высокая точность измерения скорости звука [10], которую нужно измерять достаточно локально. Такой прецизионной точности можно достичь с использованием коротких акустических импульсов, получаемых средствами лазерной оптоакустики [9].

Теоретические исследования показали, что если в среде присутствуют только напряжения σ_{11} или σ_{22} и σ_{33}, то между этими напряжениями и относительным изменением скорости продольных волн вдоль направления X1 существует линейная зависимость:

$$\sigma_{11}(x_1) = A_1 \times \frac{V_{lx_1} - V_{l0}}{V_{l0}},$$

$$\sigma_{22}(x_1) + \sigma_{33}(x_1) = B_1 \times \frac{V_{lx_1} - V_{l0}}{V_{l0}},$$

где σ_{xx}, σ_{yy} , σ_{zz} – компоненты тензора напряжений, V_{lx} – скорость продольной акустической волны в области напряжений, V_{l0} – скорость продольной акустической волны в образце без напряжений, A_1, B_1 – коэффициенты, связанные с коэффициентами Ламе и нелинейными упругими модулями.

Лазерно-ультразвуковое измерение остаточных напряжений, таким образом, основано на:

– зависимости скоростей ультразвуковых волн (продольных, сдвиговых, поверхностных) от остаточных напряжений в области измерений,
– прецизионном измерении скоростей ультразвуковых волн с высокой локальностью,
– пересчете измеренных значений скорости в величину остаточных напряжений и построении диаграммы их пространственного распределения.

В качестве примера применения лазерного ультразвукового метода для определения остаточных напряжений приведем исследование рельсовых плетей под действием растягивающих и сжимающих напряжений [11]. Для сжатия рельса использовался гидронатяжитель УНГ-75 (устройство натяжное гидравлическое), который позволяет имитировать сжимающие и растягивающие напряжения, возникающие в рельсе под температурным воздействием окружающей сре-

ды. Для используемого типа рельсов изменение температуры на 1 градус приводит к появлению усилий в плетях. По описанной методике производились измерения скорости звука в зависимости от приложенных сжимающих и растягивающих усилий.

Результаты измерений при сжатии приведены на *рис. 4.* Сжатие производилось от 20 до 240 атмосфер, что соответствует внутренним напряжениям от 5,7 МПа до 70 МПа. С учетом того, что изменение температуры на 1° в рельсах приводит к возникновению напряжений, близких к 2,5 МПа, данное сжатие эквивалентно охлаждению рельса на 25,5°. Точность измерения вариации скорости звука составляет 0,05%, т.е. 3 м/с для стали. Наклон прямой на *рис. 4* равен 0,124 м/с МПа, следовательно, порог детектирования напряжения составляет 24,2 МПа, т.е. охлаждение на 10° [11, 12].

На основе проведенного теоретического анализа связи скорости распространения ультразвуковых волн и величины остаточных напряжений был предложен и экспериментально реализован способ абсолютной калибровки метода, основанный на создании напряжений в образце гидронатяжителем УНГ-75. Высокая точность (0,05%) измерения вариации скорости продольных акустических волн в рельсах лазерно-ультразвуковым методом позволяет определить внутренние механические напряжения с порогом детектирования 22,7 МПа [11, 12].

Дефектоскопия рельсовых плетей

Одни из последних исследований в направлении дефектоскопии рельсовых плетей связаны с разработкой методики, сочетающей в себе бесконтактную лазерную генерацию широкополосных ультразвуковых импульсов субмикросекундной длительности в металлах и их высокочувствительную регистрацию с помощью специально разработанного ЭМА приемника, что позволяет создать высокоскоростную систему бесконтактной дефектоскопии рельсов. Данная система адаптирована под задачу выявления особо опасных дефектов типа усталостных вертикальных трещин малых (в пределе субмиллиметровых) размеров на ранних стадиях их развития в различных частях рельса.

Традиционные методики ультразвуковой дефектоскопии, в которых используются пьезоэлектрические излучатели и приемники акустических импульсов, позволяют обнаруживать дефекты в изделиях из металлов только на глубинах от нескольких миллиметров, причем минимальный размер дефектов также составляет единицы миллиметров [13–15]. Это связано с наличием так называемой «мертвой зоны» традиционного излучателя – физическим ограничением, обусловленным длительностью зондирующего ультразвукового импульса и изрезанностью диаграммы направленности в ближней зоне излучаемого акустического поля.

Принцип работы предлагаемой системы для дефектоскопии рельсов основан на бесконтактной лазерной генерации широкополосных ультразвуковых импульсов в объекте контроля и спектральном анализе этих импульсов, рассеянных на дефектах структуры материала. Теоретический анализ различных режимов лазерной генерации ультразвука в металлах позволяет выбрать оптимальную геометрию облучения рельсов для максимальной эффективности бесконтактного лазерного возбуждения широкополосных ультразвуковых импульсов. Широкий частотный диапазон и малая пространственная протяженность лазерно-возбуждаемых ультразвуковых импульсов позволяет исследовать особенности рассеяния акустических волн на разномасштаб-

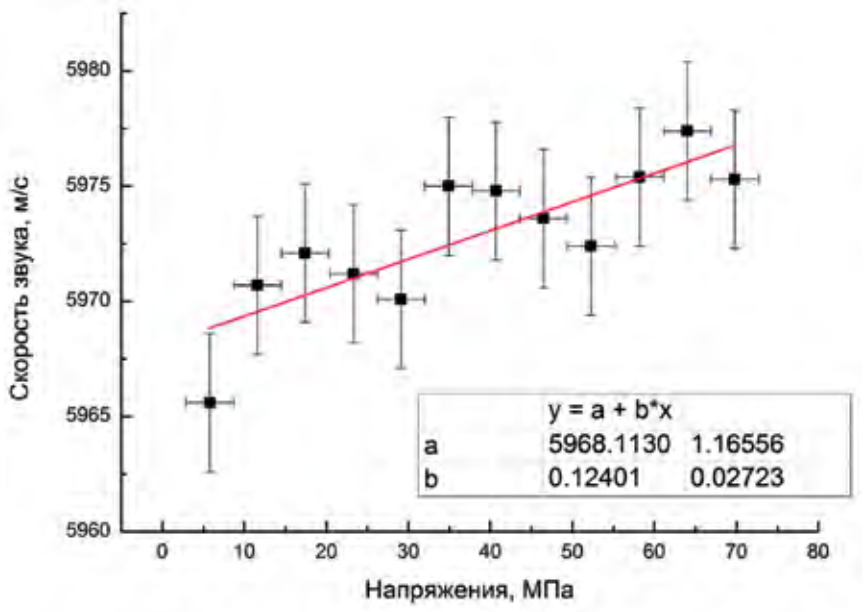


Рис. 4. Результаты измерения скорости звука в рельсе в зависимости от сжимающих усилий

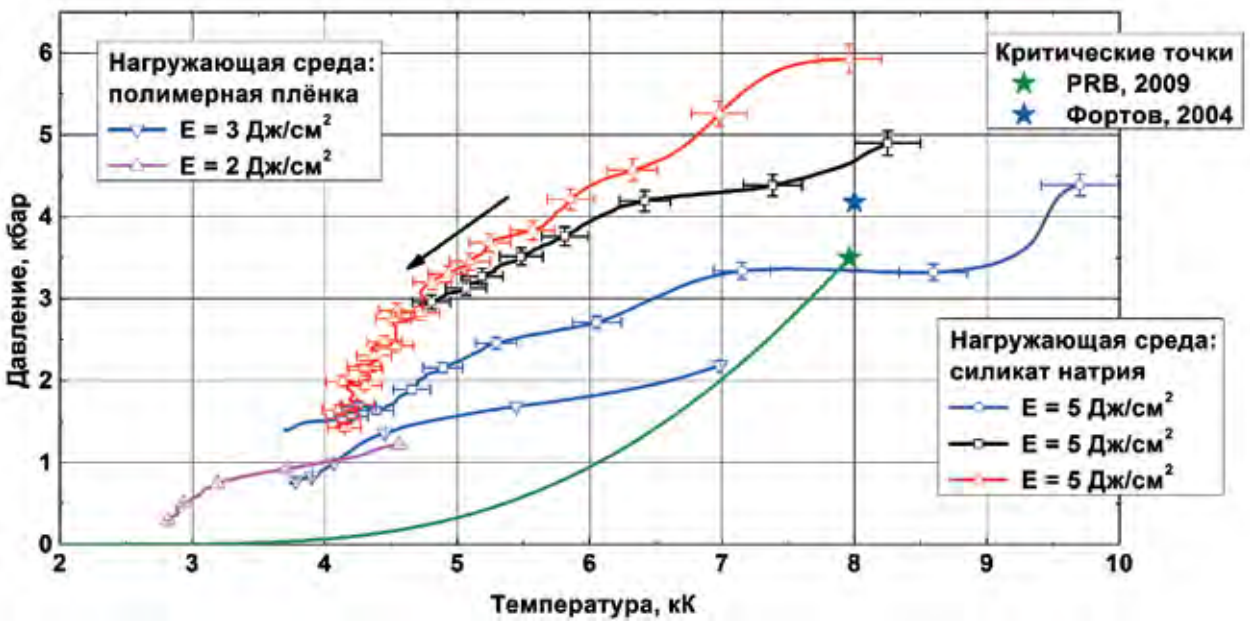


Рис. 5. Термодинамические траектории лазерного нагрева алюминия, нагруженного пленкой полиэтилентерефталата и силиката натрия различной плотности

ных дефектах различной формы. При вариации параметров геометрии облучения и соответствующего направления распространения зондирующего импульса в объекте контроля возможно восстановление двумерной картины распределения дефектов. Статьи, описывающие данную методику, готовятся к печати.

Исследования около- и сверхкритических состояний металлов

Отдельное место в наших работах занимают оптико-акустические исследования около- и сверхкритических состояний металлов. Исследование поведения металлов в широком диапазоне изменения термодинамических параметров является важной фундаментальной задачей, в то же время представляющей значительный интерес для многих практических приложений. Однако в настоящий момент практически не исследованной оказалась область вырожденного состояния вещества с температурами выше 3000–20000 К при давлениях 200–2000 МПа. Этой области соответствуют предполагаемые параметры критических точек, являющихся внутренними масштабами вещества, практически всех металлов, составляющих ~ 80% таблицы Менделеева. При этом данная область слабо охвачена как статическими методами исследования из-за высоких температур, так и традиционными динамическими (электровзрыв проволок и фольг, взрывные ударно-волновые эксперименты) из-за сравнительно низких требуемых давлений [16–19]. Возможным подходом к исследованию околокритической области фазовой диаграммы является наносекундный импульсный лазерный нагрев механически нагруженной поверхности металлов благодаря высокой плотности и скорости энерговклада. Эффективность генерации давления и нагрева в случае лазерного воздействия на механически нагруженную поверхность металла достаточно высока, что позволяет получить термодинамические траектории, лежащие в околокритической области [8].

В нашей экспериментальной группе были разработаны и реализованы методы измерения синхронного измерения температуры, давления и плотности в процессе лазерного нагрева механически нагруженной поверхности металла [20–23]. Разработанные методики применялись к экспериментальному исследованию фазовых переходов в ртути и свинце [24] и околокритических состояний алюминия [25, 26]. Методики являются оригинальными, не имеющими аналогов в мире, и зарегистрированы в ГССД. На *рис. 5* представлены термодинамические траектории, полученные при импульсном лазерном нагреве алюминия, нагруженного различными нагружающими средами [26] (Критические точки, указанные на *рис. 5, 6*, получены из *Faussurier G., Blancard C., Silvestrelli P.L. Evaluation of aluminum critical point using an ab initio variational approach // Physical Review B. 2009. Vol. 79, no. 13. P. 134202, Mintsev VB, Fortov VE. Dense plasma*

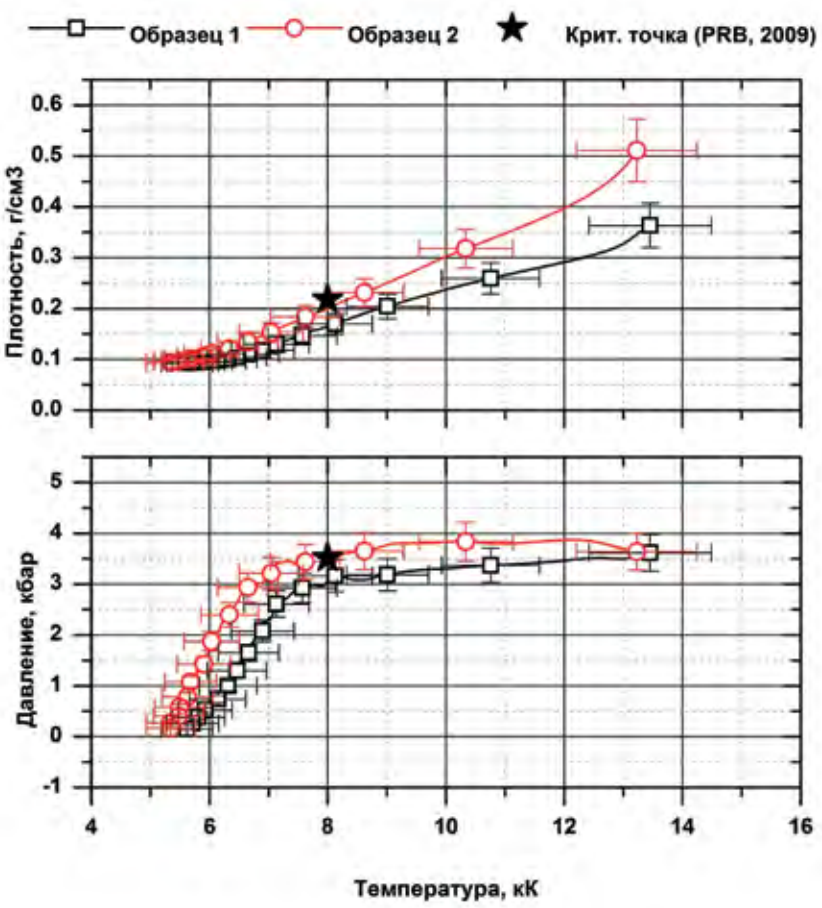


Рис. 6. Термодинамическая траектория нагрева-остывания термически тонкой пленки алюминия в P-T и V-T координатах

properties from shock wave experiments // Journal of Physics A: Mathematical and General. 2006. Vol. 39, no. 17. P. 4319.a)

Как можно видеть из *рис. 5*, были получены около- и сверхкритические состояния алюминия, причем, положение термодинамической траектории определяется характеристиками нагружающей среды. На *рис. 6* представлены термодинамические траектории (P-T и V-T) лазерного нагрева термически тонких пленок алюминия [25]. Таким образом, нами показано, что специальная конструкция образцов позволяет измерять плотность металла в процессе нагрева-остывания.

Оптико-акустическая и лазерная ультразвуковая томография биологических объектов

Проблема невозмущающей ранней диагностики новообразований является одной из социально значимых и поэтому ключевых в современной медицине. В этом русле покажем эффективность применения оптико-акустического и лазерного ультразвукового методов для решения задач томографии биологических объектов. Речь идет о высокоточной диагностике опухолей в биологической ткани на глубине нескольких сантиметров. По предложенной нами методике рассчитаны параметры многоканальной широкополосной антенны для задачи диагностики новообразований молочной железы человека на ранней стадии (для значений пространственных разрешений 0,1 мм, 0,5 мм, 1 мм).

Авторами разработана модель комбинированной многоканальной широкополосной решетки для поставленной задачи ЛУ и ОА томографии новообразований молочной железы человека на ранней стадии [27–31]. На *рис. 7* (слева) показана схема разработанной многоканальной системы для лазерной ультразвуковой и оптико-акустической томографии [31].

Система работает следующим образом. В случае лазерной ультразвуковой томографии импульсы оптического излучения от лазера **7** поступают через оптическую систему **8**, формирующую необходимый размер пучка, и звукопровод **9**, прозрачный для оптического излучения **7**, на ОА генератор **10**, где за счет нестационарного теплового расширения происходит формирование широкополосного акустического импульса. Акустический сигнал от ОА генератора **10** распространяется к решетке приемных элементов **11** и регистрируется системой как опорный, после чего распространяется через акустическую фокусирующую линзу **12** к исследуемому объекту **13**. Акустический импульс, распространяясь в исследуемом объекте, отражается и рассеивается от искомых неоднородностей и, пройдя обратно через акустическую фокусирующую линзу, регистрируется решеткой приемных элементов. Электрические сигналы с приемных элементов, пройдя усилитель **14**, попадают на аналого-цифровой преобразователь **4**. Для построения изображений используется компьютер, работающий в режиме реального времени.

В случае оптико-акустической томографии импульсы оптического излучения **15** поступают непосредственно на исследуемый объект **13**. В результате поглощения лазерного излучения

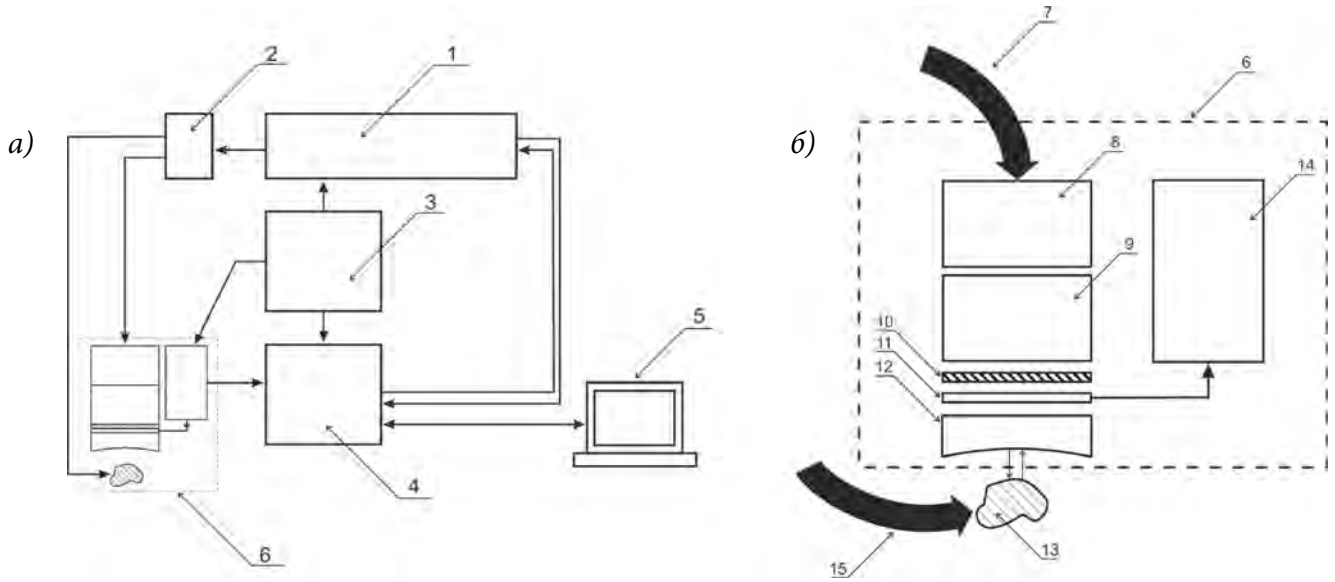


Рис. 7. Схема многоканальной системы а) для лазерной ультразвуковой и оптико-акустической томографии и б) схема ее приемной антенны

происходит нагрев и неоднородное расширение исследуемого объекта, что приводит к формированию акустических импульсов, которые аналогичным образом регистрируются решеткой приемных элементов **11**.

Полученные с помощью созданной комбинированной системы изображения точечного источника позволяют диагностировать неоднородность размерами Δx=0,1 мм, Δy =0,5 мм, Δz =1 мм на глубине до 4 см [28–30]. Разработанная комбинированная система не имеет аналогов в мире и заведомо превосходит традиционные ультразвуковые и оптико-акустические томографические системы по получаемым пространственным разрешениям изображений. Разработанная авторами методика позволяет производить предварительный аналитический расчет геометрических параметров и характеристик широкополосной приемной антенны на основе заранее заданных пространственных разрешений изображения для конкретной задачи томографии, что позволяет существенно снизить затраты на производство антенных решеток и подбирать под конкретную томографическую задачу необходимую приемную решетку.

В заключение хотелось бы отметить, что разработанные подходы ранней диагностики новообразований в живой ткани (в том числе, совмещение лазерной ультразвуковой и оптико-акустической частей в одной системе, работающей в режиме реального времени) эффективны и сулят большие перспективы в плане практической реализации и на сегодняшний день превосходят известные наработки зарубежных коллег [27–30].

Заключение

- Лазерно-ультразвуковой метод позволяет получать информацию о структуре и физических свойствах конструкционных материалов (в том числе, композитных), которая недоступна другим неразрушающим методам контроля.
- Лазерно-ультразвуковой метод позволяет получать количественную информацию о свойствах и состоянии материала объекта контроля, что делает возможным осуществление контроля по фактическому состоянию.
- С помощью лазерно-ультразвукового метода возможно прецизионное измерение скоростей упругих волн, упругих модулей, плотности и сплошности материалов, толщин слоев и покрытий, выявление расслоений, включений, пористости, нарушений структуры, напряженных состояний, степени полимеризации.
- С помощью оптико-акустического метода разработаны и реализованы методы измерения синхронного измерения давления и плотности в процессе лазерного нагрева механически нагруженной поверхности метала. Разработанные методики применялись к экспериментальному ис-

следованию фазовых переходов в ртути и свинце и околокритических состояний алюминия.

- Комбинированная лазерная ультразвуковая и оптико-акустическая многоканальная фокусированная широкополосная система позволяет диагностировать неоднородности в биологических объектах размерами Δx=0,1 мм, Δy =0,5 мм, Δz =1 мм на глубине до 4 см.

Представленные результаты убедительно демонстрируют перспективы лазерного ультразвукового метода для неразрушающего контроля состояния и структуры конструкционных материалов, а также для диагностики неоднородностей биологических объектов.

Литература

1. ***Karabutov A.A., Savateeva E.V., Oraevsky A.A.***
Optoacoustic tomography: New modality of laser diagnostic systems // Laser Phys. – 2003. – V. 13(5). – PP. 1–13.
2. ***Oraevsky A.A., Karabutov A.A.***
Optoacoustic tomography // Biomedical Photonics handbook (T. Vo-Dinh Ed.). – 2003. – PP. 34-1 – 34-34.
3. ***Monchalin J.-P.***
Optical detection of ultrasound // IEEE Trans. – 1986, V. UFFC-33, PP. 485–499.
4. ***Xu M., Wang L.V.***
Photoacoustic imaging in biomedicine // Rev. Sci. Instrum. – 2006. – V. 77 (4). – PP. 041101 1-21.
5. ***Карабутов А.А., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б.***
Измерение пористости бумаги оптико-акустическим методом // Акустический журнал. – 2005. – Т. 51(5). – С. 652–657.
6. ***Карабутов А.А., Белов М.А., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б.***
Диагностика пористости графитоэпоксидных композитов лазерным ультразвуковым методом // Контроль. Диагностика. – 2003. – №2. – С. 48–54.
7. ***Karabutov A.A., Pelivanov I.M., Podymova N.B.***
Laser optoacoustic method for nondestructive porosity evaluation of graphite-epoxy composite // Proc. of SPIE. – 2006. – V. 6162.
8. ***Гусев В.Э., Карабутов А.А.***
Лазерная оптоакустика. М. «Наука». – 1991. – С. 306
9. ***Гузь А.Н., Махорт Ф.Г., Гуща О.И.***
Введение в акустоупругость. – К.: Наукова думка. – 1977. – С. 151
10. ***Ивочкин А.Ю., Карабутов А.А., Лямшев М.Л., Пеливанов И.М., Рохатги У., Субудхи М.***
Измерение распределения скорости продольных акустических волн в сварных соединениях лазерным оптико-акустическим методом // Акустический журнал. – 2007. – Т. 53 (4). – С. 1–8.
11. ***Карабутов А.А., Жаринов А.Н., Ивочкин А.Ю., Каптильный А.Г., Карабутов А.А. (мл.), Ксенофонтов Д.М., Кудинов И.А., Симонова В.А., Мальцев В.Н.***
Лазерно-ультразвуковая диагностика продольных напряжений рельсовых плетей // Управление большими системами. – 2012. – Т. 38. – С. 183–204.
12. ***Карабутов А.А., Каптильный А.Г., Симонова В.А., Ивочкин А.Ю.***
Методика экспериментального определения скорости звука и внутренних напряжений в конструкционных материалах с помощью лазерно-индуцированного ультразвука // Методика ГССД, 2013, МЭ 215–2013.
13. ***Rogerson A., Murgatroyd R.A.***
Defect characterisation using ultrasonic techniques // Research Techniques in Nondestructive Testing. – 1982. – V. 25 (12). – PP. 451–507.
14. ***Imaeda H.***
Estimation of critical size of detectable flaws in ductile cast iron using ultrasonic testing // NDT&E Int. – 1994. – V. 11 (1). – PP. 43–62.
15. Неразрушающий контроль: Справочник: (под общ. ред. Клюева В.В.). Том 3: Ермолов И.Н., Ланге Ю.В. Ультразвуковой контроль. 2-е изд., испр. М.: Машиностроение. – 2006.
16. ***Mintsev V.B., Fortov V.E.***
Dense plasma properties from shock wave experiments // Journal of Physics A: Mathematical and General. – 2006. – V. 39 (17). – P. 4319.
17. ***Фортов В.Е.***
Динамические методы в физике плазмы // УФН. – 1982. – Т. 183 (3). – С. 361–411.
18. ***Красюк И.К., Пашинин П.П., Семенов А.Ю., Фортов В.Е.***
Изучение теплофизических и механических свойств вещества в экстремальных условиях // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33 (7). – С. 593–608.
19. ***Анисимов С.И., Прохоров А.М., Фортов В.Е.***
Применение мощных лазеров для исследования вещества при сверхвысоких давлениях // Успехи физических наук. – 1984. – Т. 142 (3). – С. 395–434.
20. ***Ивочкин А.Ю., Карабутов А.А., Каптильный А.Г., Ксенофонтов Д.М.***
Методика определения температуры исследуемых объектов до 105 К с наносекундным временным разрешением при специальной калибровке оптического тракта пирометра // Методика ГССД. – 2011, МЭ 179–2011.
21. ***Ивочкин А.Ю., Карабутов А.А., Каптильный А.Г., Ксенофонтов Д.М.***
Методика исследования P-T диаграмм металлов в широком диапазоне параметров // Методика ГССД. – 2012, МЭ 193-2012.
22. ***Ивочкин А.Ю., Карабутов А.А., Каптильный А.Г., Ксенофонтов Д.М.***
Методика исследования лазерно-индуцированных сверхкритических, метастабильных и лабильных состояний металлов // Методика ГССД. – 2012, МЭ 194–2012.
23. ***Ивочкин А.Ю., Карабутов А.А., Каптильный А.Г., Ксенофонтов Д.М.***
Методика экспериментального определения плотности металла при экстремально высоком уровне термодинамических параметров: P до 3 Гпа, T до 105 К // Методика ГССД. – 2013, МЭ 209–2013.
24. ***Ivochkin A.Yu., Karabutov A.A., Kaptilniy A.G., Ksenofontov D.M.***
Laser opto-acoustic study of phase transitions in metals confined by transparent dielectric // Laser Physics. – 2012. – V. 22 (7). – PP. 1220–1229.
25. ***Карабутов А.А., Каптильный А.Г., Ивочкин А.Ю. Ксенофонтов Д.М., Трофимов А.Д.***
Оптоакустическое исследование лазерно-индуцированных околокритических состояний тонких алюминиевых пленок // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. – Астрономия. – 2013. – Т. 5. – С. 44–48.
26. ***Ksenofontov D.M., Karabutov A.A., Kaptylniy A.G., Ivochkin A.Yu.***
Pulsed laser heating of metal surface confined by thin layer of transparent dielectric: an experimental approach for creation of chemical reactor on supercritical metals // Mendeleev Communications. – 2013. – V. 23 (4). – PP. 226–228.
27. ***Simonova V.A., Khokhlova T.D., Karabutov A.A.***
Wideband focused transducer array for optoacoustic tomography // Acoustical Physics. – 2009. – V. 55 (6). – PP. 888–893.
28. ***Simonova V.A., Savateeva E.V., Karabutov A.A.***
Novel combined optoacoustic and laser-ultrasound transducer array system for laser ultrasound tomography // Moscow University Physics Bulletin. – 2009. – V. 64 (4). – PP. 394–396.
29. ***Simonova V.A., Pelivanov I.M., Panchenko V.Ya., Karabutov A.A.***
Lateral spatial resolution of wideband focused transducer array for optoacoustic tomography // Acoustical Physics. – 2010. – V. 56 (5). – PP. 748–752.
30. ***Pelivanov I.M., Simonova V.A., Khokhlova T.D., Karabutov A.A.***
Point spread function of the array transducers in 2D optoacoustic tomography // Proc. SPIE. – 2010. – V. 7564. PP. 756428-1-12.
31. ***Карабутов А.А., Симонова В.А.***
Способ лазерной оптико-акустической томографии и устройство для его реализации (варианты) // RU 2486501 C.2, 2011.

English

Optoacoustic and Laser Ultrasonic Diagnostic and Defectoscopy*

Varvara A. Simonova –
PhD, Researcher,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
1, Svyatoozerskaya st., Shatura, 140700, Russia
e-mail: varvara.simonova@gmail.com

Elena V. Savateeva –
PhD, Researcher,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
1, Svyatoozerskaya st., Shatura, 140700, Russia
e-mail: evsav@mail.ru

Alexander A. Karabutov –
Professor, Doctor of Science,
ILC Lomonosov MSU,
Head of Laboratory,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
1, Svyatoozerskaya st., Shatura, 140700, Russia
e-mail: aak@optoacoustic.ru

Alexander A. Karabutov (jr) –
PhD, Researcher,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
1, Svyatoozerskaya st., Shatura, 140700, Russia
e-mail: diver@optoacoustic.ru

Alexander G. Kaptilniy –
PhD, Senior Researcher,
Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences (JIHT RAS),
13, Izhorskaya st., bld. 2,
Moscow, 125412, Russia
e-mail: kalexandr48@gmail.com

Dmitry M. Ksenofontov –
Researcher,
International Laser Center of Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskie Gory, bld. 62,
Moscow, 119991, Russia
e-mail: ksen@optoacoustic.ru

Natalia B. Podymova –
PhD, Head Teacher,
Lomonosov Moscow State University Physical Department,
1, Leninskie Gory, bld. 62,
Moscow, 119991, Russia
e-mail: npodymova@mail.ru

Abstract

The current state of optoacoustic diagnostics of heterogeneous media has been presented. The achievements of laser ultrasonic method for heterogeneous media diagnostics at the 5 last years are discussed. The most interesting results of listed above methods has been presented.

Keywords: optoacoustic, laser ultrasound evaluation, tomography, supercritical metals, defectoscopy, composites, residual stress.

* *The work was financially supported by RFBR (projects № 07-02-00940-a, 10-02-01468-a, 05-08-50348-a, 09-02-12427-ofi_m, 08-02-12071-ofi, 11-02-13108-ofi-m, 10-02-90041-Bel_a, 13-02-13102 ofi_m)*

References

1. ***Karabutov A.A., Savateeva E.V., Oraevsky A.A.***
Optoacoustic tomography: New modality of laser diagnostic systems // Laser Phys. – 2003. – V. 13(5). – PP. 1–13.
2. ***Oraevsky A.A., Karabutov A.A.***
Optoacoustic tomography // Biomedical Photonics handbook (T. Vo-Dinh Ed.). – 2003. – PP. 34-1–34-34.
3. ***Monchalin J.-P.***
Optical detection of ultrasound // IEEE Trans. – 1986. – V. UFFC-33. – PP. 485–499.
4. ***Xu M., Wang L.V.***
Photoacoustic imaging in biomedicine // Rev. Sci. Instrum. – 2006. – V. 77 (4). – PP. 041101 1–21.
5. ***Karabutov A.A., Pelivanov I.M., Podymova N.B.***
Laser optoacoustic measurement of paper porocity // Acoustical phys. – 2005. – T. 51(5). – PP. 560–565.
6. ***Belov M.A., Pelivanov I.M., Podymova N.B.***
Evaluation of porosity of graphite-epoxy composites by the laser ultrasonic method // Testing. Diagnostics. – 2003. – №2. – PP. 48–54.
7. ***Karabutov A.A., Pelivanov I.M., Podymova N.B.***
Laser optoacoustic method for nondestructive porosity evaluation of graphite-epoxy composite // Proc. of SPIE. – 2006. – V. 6162.
8. ***Gusev V., Karabutov A.***
Laser optoacoustic. M. "Nauka", 1991, P. 306
9. ***Guz A.N., Mahort F.G., Gushca O.I.***
Vvedenie v akustouprugost. – K.: Naukova dumka. – 1977. – P. 151
10. ***Ivochkin A.Yu., Karabutov A.A., Lyamshev M.L., Pelivanov I.M., Rohatgi U., Subudhi M.***
Laser optoacoustic measurement of distribution of longitudinal acoustic wave velocities in welds for residual stress testing // Acoustical Phys. – 2007. – T. 53 (4). – PP. 471–478.
11. ***Karabutov A.A., Zharinov A.N., Ivochkin A.Yu., Kaptilniy A.G., Karabutov A.A. jr., Ksenofontov D.M., Kudinov I.A., Simonova V.A., Maltsev V.N.***
Laser-ultrasound evaluation of longitudinal stress in rails // Large-scale Systems Control. – 2012. – V. 38. – PP. 183–204.
12. ***Karabutov A.A., Kaptilniy A.G., Simonova V.A., Ivochkin A.Yu.***
Method of experimental determination of sound velocity and internal stresses in structural materials using laser-induced ultrasound // GSSSD method. – 2013. – PP. 215–213.
13. ***Rogerson A., Murgatroyd R.A.***
Defect characterisation using ultrasonic techniques // Research Techniques in Nondestructive Testing. – 1982. – V. 25 (12). – PP. 451–507.
14. ***Imaeda H.***
Estimation of critical size of detectable flaws in ductile cast iron using ultrasonic testing // NDT&E Int. – 1994. – V. 11 (1). – PP. 43–62.
15. Nondestructive Testing Handbook (Ed. Klyuev V.V.). Vol. 3: Ermolov I.N., Lange Yu.V. Ultrasonic testing. 2nd ed., M.: Mechanical Engineering, 2006.
16. ***Mintsev V.B., Fortov V.E.***
Dense plasma properties from shock wave experiments // Journal of Physics A: Mathematical and General. – 2006. – V. 39 (17). – P. 4319.
17. ***Fortov V.E.***
Dynamic methods in plasma physics// Sov. Phys. Usp. – 1982. – V. 25. – PP. 781–809.
18. ***Krasyuk I.K., P P Pashinin P.P., Semenov A.Yu., Fortov V.E.***
Investigation of thermophysical and mechanical properties of matter under extremal conditions // Quantum Electron. – 2003. – V. 33 (7). – PP. 593–608.
19. ***Anisimov S.I., Prokhorov A.M., Fortov V.E.***
Application of high-power lasers to study matter at ultrahigh pressures // Sov. Phys. Usp. – 1984. – V. 27. – PP. 181–205.
20. ***Ivochkin A.Yu., Karabutov A.A., Kaptilniy A.G., Ksenofontov D.M.***
Method of determining the temperature of investigated objects up to 105 K with nanosecond time resolution at a special calibration of the pyrometer optical path // GSSSD method. – 2011. – PP. 179–2011.
21. ***Ivochkin A.Yu., Karabutov A.A., Kaptilniy A.G., Ksenofontov D.M.***
Investigation method of metals P-T diagrams in wide spectrum // GSSSD method. – 2012. – PP. 193–2012.
22. ***Ivochkin A.Yu., Karabutov A.A., Kaptilniy A.G., Ksenofontov D.M.***
Investigation method of laser-induced supercritical metastable and labile metal states // GSSSD method– 2012. – PP. 194–2012.
23. ***Ivochkin A.Yu., Karabutov A.A., Kaptilniy A.G., Ksenofontov D.M.***
Method of experimental determination of metal density in extremely high level of thermodynamic parameters: P up to 3 GPa, T up to 105 K // GSSSD method. – 2013. – PP. 209–2013.
24. ***Ivochkin A.Yu., Karabutov A.A., Kaptilniy A.G., Ksenofontov D.M.***
Laser opto-acoustic study of phase transitions in metals confined by transparent dielectric // Laser Physics. – 2012. – V. 22 (7). – PP. 1220–1229.
25. ***Karabutov A.A., Kaptilniy A.G., Ivochkin A.Yu., Ksenofontov D.M., Trofimov A.D.***
Optoacoustic study of laser-induced near-critical states of thin aluminum films // Moscow University Physics Bulletin. – 2013. – V. 5. – PP. 44–48.
26. ***Ksenofontov D.M., Karabutov A.A., Kaptylniy A.G., Ivochkin A.Yu.***
Pulsed laser heating of metal surface confined by thin layer of transparent dielectric: an experimental approach for creation of chemical reactor on supercritical metals // Mendeleev Communications. – 2013. – V. 23 (4). – PP. 226–228.
27. ***Simonova V.A., Khokhlova T.D., Karabutov A.A.***
Wideband focused transducer array for optoacoustic tomography // Acoustical Physics. – 2009. – V. 55 (6). – PP. 888–893.
28. ***Simonova V.A., Savateeva E.V., Karabutov A.A.***
Novel combined optoacoustic and laser-ultrasound transducer array system for laser ultrasound tomography // Moscow University Physics Bulletin. – 2009. – V. 64 (4). – PP. 394–396.
29. ***Simonova V.A., Pelivanov I.M., Panchenko V.Ya., Karabutov A.A.***
Lateral spatial resolution of wideband focused transducer array for optoacoustic tomography // Acoustical Physics. – 2010. – V. 56 (5). – PP. 748–752.
30. ***Pelivanov I.M., Simonova V.A., Khokhlova T.D., Karabutov A.A.***
Point spread function of the array transducers in 2D optoacoustic tomography // Proc. SPIE. – 2010. – V. 7564, PP. 756428-1-12.
31. ***Karabutov A.A., Simonova V.A.***
Laser optical-acoustic tomography method and apparatus fpr realising said method (versions) // RU 2486501 P.2, 2011.

Терагерцовые спектры и изображения*

Ангелуц А.А., Балакин А.В., Бородин А.В., Евдокимов М.Г., Есаулков М.Н., Назаров М.М., Ожередов И.А., Сапожников Д.А., Солянкин П.М., Шкуринов А.П., Панченко В.Я.

Терагерцовая спектроскопия – это современный информативный метод неразрушающего изучения объектов. В данной статье мы описываем основные результаты работ по совершенствованию элементной базы импульсной терагерцовой спектроскопии, по развитию ее приложений в технологии, биологии, медицине, созданию систем практической безопасности, а также методов получения изображений объектов в ТГц области спектра.

Ключевые слова: терагерцовое излучение, терагерцовая спектроскопия, биологическая ткань, молекулярный кристалл, терагерцовое изображение.

* *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-02-12033-офи_м , 11-02-01470-а, 13-02-01364а, 12-02-12040, 12-02-31894-мол-а, 12-02-33029-мол-а-вед)*

Введение

Изучение явлений природы, имеющих отношение к терагерцовому (ТГц) диапазону частот электромагнитного излучения, определяемому как 0,3–10 ТГц (диапазон длин волн 1 мм–30 мкм), сейчас признается как одно из передовых и прорывных направлений фундаментальной науки и техники. Многие фундаментальные научные исследования и разработки современных технологий ТГц диапазона остаются еще малоразвитыми по сравнению с относительно развитой областью науки и техники электромагнитного излучения микроволнового и оптического диапазонов частот [1].

Прогресс в создании лазеров, излучающих сверхкороткие импульсы, позволил в 80-х годах прошлого века создать методы генерации ТГц диапазона частот и проводить исследования с помощью достаточно практичных источников и детекторов [2]. Это позволило к настоящему времени сформировать такие направле-

АНГЕЛУЦ
Андрей Александрович
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

БАЛАКИН
Алексей Вячеславович
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

БОРОДИН
Александр Валерьевич
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

ЕВДОКИМОВ
Максим Геннадьевич
аспирант МГУ имени М.В.Ломоносова.

ЕСАУЛКОВ
Михаил Николаевич
младший научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

НАЗАРОВ
Максим Михайлович
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

ОЖЕРЕДОВ
Илья Александрович
кандидат физико-математических наук, старший преподаватель МГУ имени М.В.Ломоносова.

САПОЖНИКОВ
Дмитрий Александрович
младший научный сотрудник Международного учебно-научного лазерного центра МГУ имени М.В.Ломоносова.

СОЛЯНКИН
Петр Михайлович
аспирант МГУ имени М.В.Ломоносова.

ШКУРИНОВ
Александр Павлович
доктор физико-математических наук, доцент физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

ПАНЧЕНКО
Владислав Яковлевич
академик РАН, профессор, доктор физико-математических наук, директор Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

ния как тергерцовая спектроскопия, медико-биологическая диагностика в терагерцовом диапазоне частот, распространение ТГц излучения в свободном пространстве и лазерная локация, ТГц лидары и новые принципы передачи информации в ТГц диапазоне частот, исследование химических реакций в реальном времени, развитие техники формирования ТГц изображений и томография, изучение взаимодействия ТГц излучения с метаматериалами и возбуждение плазмонных волн [3].

Техника генерации импульсного ТГц излучения имеет в своей основе преобразование лазерного излучения фемтосекундной длительности с помощью дипольных антенн на основе полупроводниковых материалов [4], в нелинейно-оптических кристаллах [6] и даже в плазме оптического пробоя [5]. Развитие вышеперечисленных направлений ТГц исследований и приложений определяется тем, насколько быстро и эффективно будут развиваться источники, детекторы ТГц излучения и методы доставки излучения. Обсуждению этих ключевых направлений и посвящена настоящая статья.

В данной статье мы описываем результаты работ, проводимых в рамках выполнения проектов РФФИ за последние несколько лет по совершенствованию элементной базы импульсной терагерцовой спектроскопии, по развитию ее приложений в технологии, биологии, медицине, созданию систем практической безопасности, а также получению изображений различных объектов в ТГц области спектра.

Принципы генерации и регистрации импульсного ТГц излучения с помощью фемтосекундных лазеров

Фотопроводящая (ФП) антенна – это наиболее часто используемый элемент ТГц систем, применяемый для генерации и детектирования ТГц волн. Она генерирует и регистрирует ТГц импульсы с помощью короткоживущих носителей заряда, индуцированных сверхкороткими лазерными импульсами. Конструктивно ФП антенна состоит из двух металлических электродов, нанесенных на полуизолирующую полупроводниковую подложку с зазором между этими двумя электродами. Для генерации ТГц импульсов на электроды подается электрическое напряжение. Так как подложка является полуизолирующей, электрическая энергия запасается в области зазора, и сверхкороткие лазерные импульсы играют роль быстродействующих переключателей, которые замыкают электрический контур и, тем самым, способствуют генерации ТГц импульса в результате ускоренного движения носителей в полупроводнике и оптического выпрямления. Энергия ТГц импульса черпается из электрической энергии, запасенной в зазоре, а не из энергии оптического импульса. В условиях слабого оптического возбуждения поле импульса ТГц волны пропорционально энергии импульса возбуждающего лазера.

Применение ФП антенны в качестве ТГц детектора совершенно аналогично использованию ее в качестве ТГц излучателя. Единственное существенное отличие – это то, что у ФП антенны в качестве детектора два ее электрода подключаются к датчику тока, а не к источнику питания. В установке для генерации и детектирования ТГц волн измеряется величина электрического поля ТГц импульса между полосковыми электродами ФП антенны при изменении времени задержки между ТГц импульсом и оптическим зондирующим импульсом. Это вызвано тем, что в случае наличия в активной области одновременно и ТГц и лазерных импульсов, фотоиндуцированные носители заряда приводятся в движение полем ТГц импульса, создавая ток между двумя электродами.

Период ТГц колебаний составляет около 1 пс. Типичные ТГц импульсы представляют собой колебания поля от доли периода до нескольких периодов. При детектировании ТГц импульсов непосредственно регистрируется их поле, а не интенсивность. При измерении делается запись не только амплитуды, но и фазовой информации ТГц импульса, в то время как в оптике последнюю довольно трудно измерять непосредственно.

Рабочие характеристики ФП антенны зависят главным образом от следующих факторов: материала подложки, конфигурации или топографии активной области и антенны, а также от возбуждающего лазерного импульса. Материалы с коротким временем жизни носителей заряда, такие как низкотерпературный арсенид галлия (LT-GaAs) или легированный кремний, обычно выбираются в качестве подложки, чтобы увеличить скорость отклика ФП антенны. Скорость отклика существенна при гене-

рации и регистрации ТГц импульсов, содержащих высокочастотные составляющие. Более высокая подвижность носителей – также желательное свойство материала, что способствует высокой эффективности генерации ТГц волны. Высокое «темновое» сопротивление подложки требуется для того, чтобы иметь достаточное напряжение пробоя антенны. Активная область ФП антенны (область зазора), в которой осуществляется лазерное возбуждение, – это еще один ключевой элемент ФП антенны, так как именно в этой области происходит генерация и детектирование ТГц волн. Форма антенны является решающей для оптимизации связи ТГц волн между антенной и свободным пространством. В терминах частотной характеристики антенны разделяются на две группы: резонансные и нерезонансные антенны. У первых имеется резонансная частота, и они испускают ТГц волны вблизи определенной центральной частоты. Дипольная антенна – наиболее широко используемая резонансная антенна, которая испускает ТГц волну с центральной длиной волны $\lambda_n = 2L/m$. Здесь λ_n – длина волны в подложке, а длина волны в свободном пространстве $\lambda = \lambda_n n$, где n – показатель преломления подложки. L обозначает ширину антенны, от одной стороны анода до другой стороны катода, m может быть любым положительным целым числом. Нерезонансная антенна имеет переменную ширину зазора в активной зоне, и это приводит к более широкому частотному диапазону излучения.

ФП антенны используются не только для генерации и регистрации ТГц импульсов. Подобный прибор также может использоваться для генерации и регистрации непрерывного ТГц излучения, например, в системе, где два непрерывных лазерных луча с различными частотами облучают одно и то же место ФП антенны. Биение этих двух лазерных излучений приводит к осцилляции лазерной интенсивности в области перекрытия пучков. Это вызывает колебания фототока, который испускает электромагнитную волну. ФП антенна действует как частотный смеситель, и узкополосное непрерывное ТГц излучение генерируется, если частота биений лежит в ТГц диапазоне.

В рамках проекта ОФИ РФФИ 12-02-12040 создавались LT-GaAs с необходимыми свойствами, которые оптимизировались по результатам исследования временной динамики фотовозбужденных носителей. Для этого использовалась экспериментальная установка, реализующая схему «накачка-зондирование», в которой в качестве «накачки» использовалось импульсное лазерное излучение, а в качестве «зондирующего» – ТГц импульс – см. *рис. 1*. Анализ зависимости амплитуды прошедшего через образец ТГц сигнала от временной задержки между ТГц импульсом и импульсом оптической накачки позволяет получить информацию о временной динамике фотовозбужденных носителей и об эффективности генерации импульсного ТГц излучения.

В экспериментах регистрировалась максимальная амплитуда прошедшего через образец импульса ТГц излучения длительностью менее 1,5 пс при возбуждении образца 130 фс лазерными импульсами на длине волны 797 нм. Частота следования импульсов накачки и зондирования составляла 1 кГц, диаметр лазерного пучка 10 мм. Мощность оптического возбуждения регулировалась углом поворота кругового нейтрального фильтра с градиентным напылением и составляла величину от 0 до 30 мВт. Для изменения задержки импульса оптического возбуждения относительно пробного ТГц импульса использовалась линия оптической задержки с закрепленным на ней уголковым отражателем.

При отрицательной задержке, т.е. когда ТГц импульс опережает лазерный импульс, эффекта от оптической накачки не наблюдается, ТГц импульс проходит

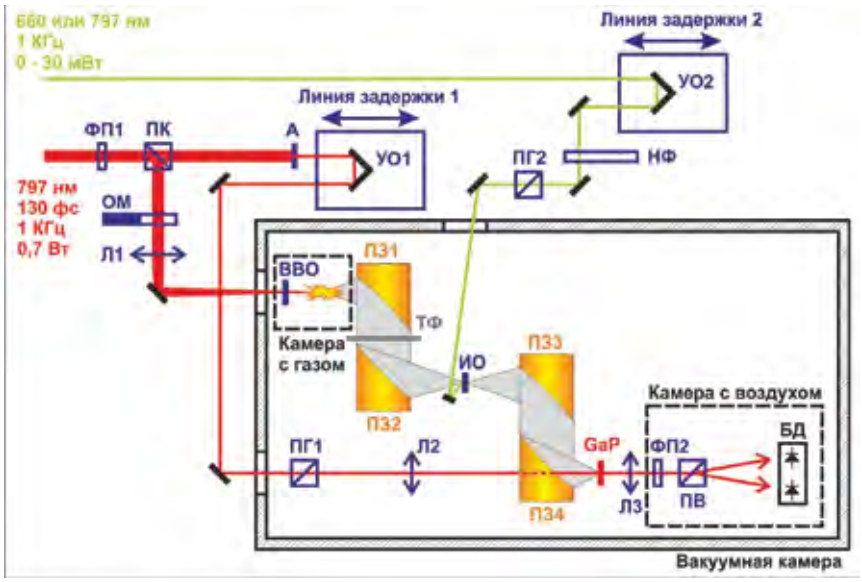


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования динамики фотовозбужденных носителей

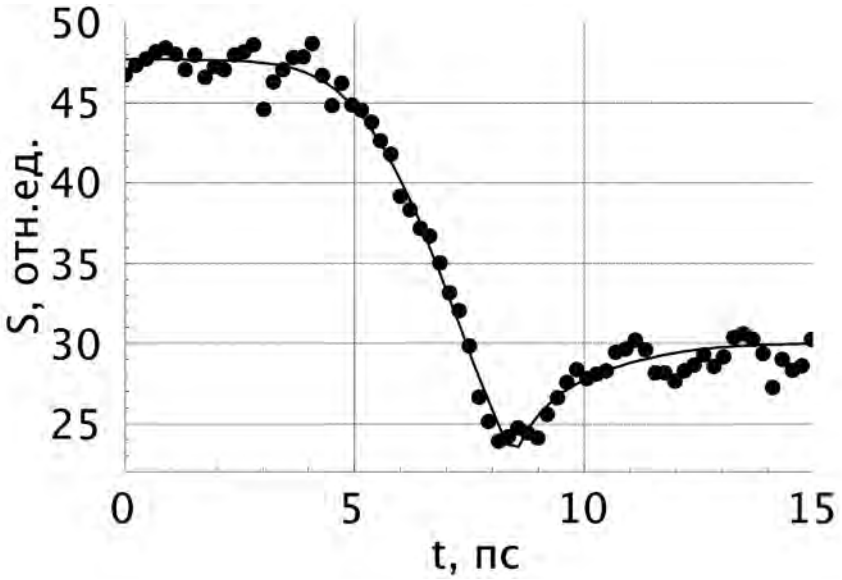


Рис. 2. Временная динамика носителей при фотовозбуждении на длине волны 797 нм, измеренная для образцов LT-GaAs. Точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация по многоэкспоненциальной модели

сквозь образец как в случае отсутствия импульса оптической накачки. В случае положительной задержки, т.е. когда импульс накачки попадает на поверхность образца раньше ТГц импульса, амплитуда прошедшего ТГц импульса зависит от временной задержки, т.к. со временем происходит рекомбинация электрон-дырочных пар, и как следствие, уменьшение концентрации фотовозбужденных носителей, что, в свою очередь, приводит к изменению удельной проводимости.

Измеренная зависимость амплитуды ТГц импульса, прошедшего через исследуемый образец LT-GaAs, в зависимости от времени прихода возбуждающего оптического импульса показана на *рис. 2.*

Используя многоэкспоненциальную модель, по полученным экспериментальным зависимостям для выращенных LT-GaAs образцов мы оценили величину, характеризующую время жизни носителей в возбужденном состоянии. Основываясь на экспериментально полученном значении времени релаксации возбужденных состояний, которое для образа первого типа составило 1,20 ± 0,05 пс, а для образца второго типа – 1,10 ± 0,03 пс, были определены значения подвижности носителей. Для образца первого типа эта величина составила 190 ± 5 см^2/(В с), а для образца второго типа – 150 ± 2 см^2/(В с).

На выращенных слоях LT-GaAs с использованием фотошаблонов было сформировано несколько ФП антенн. Исследование изготовленных антенн проводилось на экспериментальной установке, представляющей собой стандартный импульсный ТГц спектрометр [7], в котором источником ТГц излучения являлась изготовленная антенна. Для оптимизации диаграммы направленности генерируемого ТГц излучения и формирования ТГц пучка исследуемая антенна состыковывалась с гиперполусферической линзой из кремния с удельным сопротивлением, превышающем 10 кОм см.

В экспериментах измерялся временной профиль ТГц импульсов *E(t)*, генерировавшихся в исследуемых образцах. Спектральные характеристики антенн *S(f)* получались при Фурье преобразовании массивов данных *E(t)*. Сравнительный анализ временных и спектральных характеристик образцов позволял делать выводы как о качестве материала LT-GaAs, являющегося основой генерирующих антенн, так и оптимальности выбора топологии самих антенн.

На *рис. 3* приведены типичные спектры излучения антенн, сформированных на выращенных LT-GaAs структурах двух типов. Для удобства сравнения амплитуды сигнала в обоих случаях нормированы на максимальное значение. Топология сформированной антенны представлена на вставке *рис. 3.* Видно, что ширина регистрируемого спектра излучения для антенны, сформированной на LT-GaAs структуре второго типа, превышает 1,5 ТГц, тогда как для той же топологии антенны на структуре первого типа ширина спектра ограничена значением 1,0 ТГц. Использование кремниевой линзы, установленной после антенны, примерно на порядок (для частот выше 1 ТГц) увеличивает эффективность вывода ТГц излучения.

Полимерные устройства доставки терагерцового излучения

Одной из важнейших проблем в области ТГц фотоники является создание систем передачи ТГц излучения в заданную точку пространства с наименьшими потерями. Например, в работе [8] впервые была предложена конструкция гибкого ТГц эндоскопа для медицинских приложений, в котором для доставки ТГц сигнала от внешнего источника к исследуемому участку организма и одновременной транспортировки отраженного ТГц

сигнала к детектору используется гибкий микроструктурированный волоконный световод с поляризационной развязкой. Используя такую конструкцию, авторы [8] исследовали возможность построения изображения на фиксированной ТГц частоте или получения спектроскопической информации при сканировании ТГц частоты.

Для передачи ТГц излучения могут быть использованы также предложенные в [9] концентрические металло-диэлектрические волноводные структуры, имеющие низкие потери в субмиллиметровом диапазоне частот. Хорошие перспективы имеют и полимерные волоконные световоды, поскольку они потенциально способны передавать широкополосные ТГц импульсы на расстояния до нескольких метров. Основная сложность в создании полимерных ТГц гибких волноводов состоит в том, что даже самые прозрачные полимерные материалы имеют высокий коэффициент поглощения в ТГц области спектра. Так, собственное поглощение наиболее прозрачных полимеров на частоте 1 ТГц составляет $\alpha \approx 0{,}07 - 2$ см$^{-1}$ [9]. В настоящее время наиболее перспективными материалами для ТГц диапазона частот с точки зрения их оптической прозрачности являются следующие полимеры: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), сополимеры этилена и норборнена (Топас) и полиметилпентен (ПМП).

Оптические свойства этих материалов исследовались в диапазоне частот 0,1–2,5 ТГц с помощью такого же ТГц спектрометра, как и для исследования антенн [7]. Полученные результаты суммируются в *таблице 1*, где приведены величины коэффициента поглощения и показателя преломления.

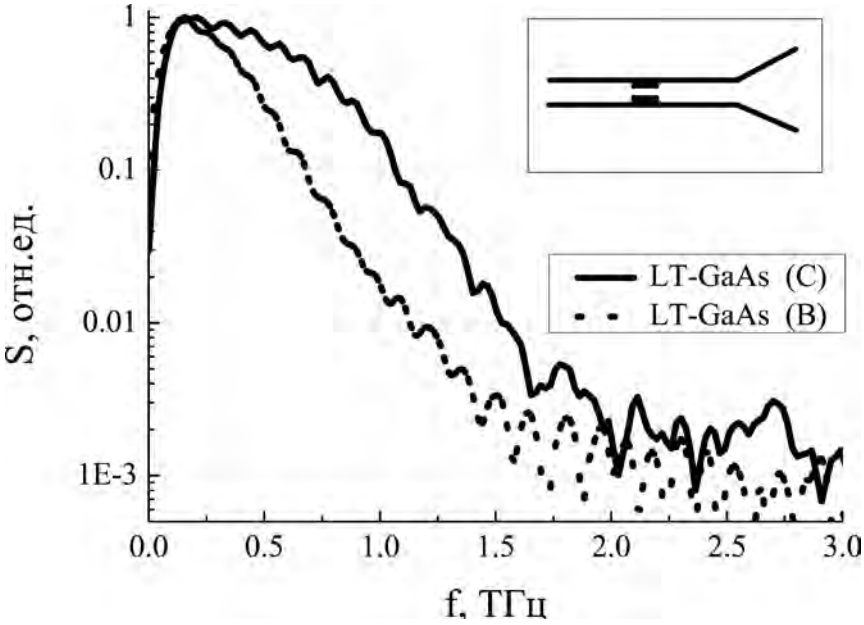


Рис. 3. *Спектр излучения, полученный с антенной, сформированной на LT-GaAs структурах различного типа. Вставка иллюстрирует топологию используемой антенны*

Измерения показали, что полиэтилен наиболее прозрачен в низких частотах, но имеет пик поглощения вблизи 2,2 ТГц, обусловленный его кристаллической структурой. Кроме того, обнаружено, что полимеры имеют слабую и аномальную дисперсию в ТГц диапазоне частот, причем в случае полиэтилена наблюдается характерный «изгиб» *n(f)* вблизи пика поглощения. Как видно из *таблицы 1*, материальная дисперсия полимеров не превышает $6{,}5 \cdot 10^3$ мм$^{-1}$. Это позволяет пропускать по материалу широкополосные ТГц импульсы на расстояния 20–50 см без существенных искажений их формы и длительности.

Была экспериментально показана возможность сопряжения антенны, линзы и ТГц волновода и создано компактное комбинированное устройство для генерации и доставки ТГц излучения. К линзе подводился торец волновода с выемкой, которая по форме точно

Таблица 1. *Коэффициент поглощения α, показатель преломления n и дисперсия преломления dn/dλ для ряда полимерных материалов на частоте 1,5 ТГц*

Материал	Коэффициент поглощения α, см$^{-1}$	Показатель преломления n	Дисперсия $dn/d\lambda$ [$*10^{-3}$ мм$^{-1}$]
Полиэтилен	0,3	1,539±0,005	1,62±0,01
Полипропилен	0,42	1,496±0,005	6,41±0,01
Топас	0,84 (COC-5) 0,73 (COC-8)	1,537±0,005 1,526±0,005	3,78±0,01 3,62±0,01
Полиметилпентен	0,85	1,456±0,005	3,15±0,01
Тефлон	0,9	1,425±0,005	-6,2±0,2

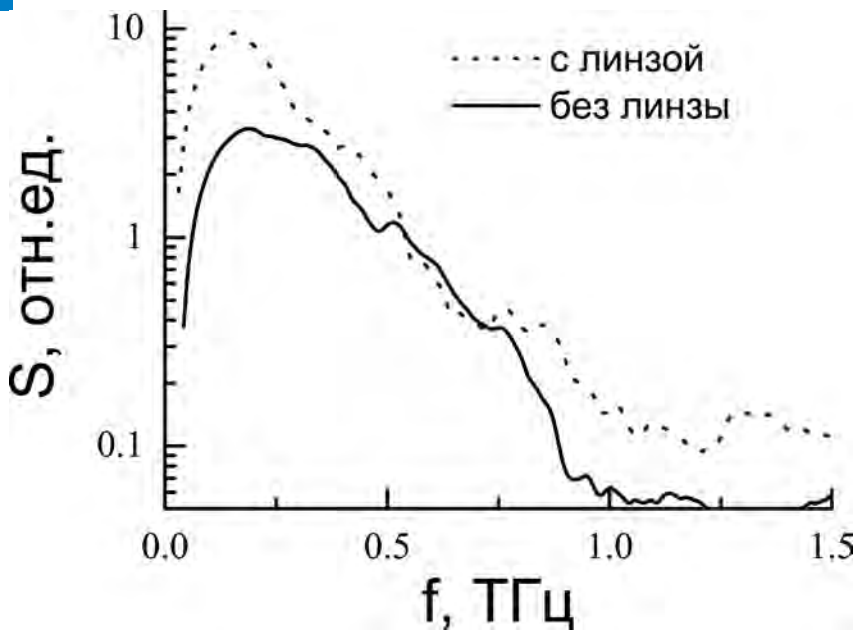


Рис. 4. Спектры ТГц излучения в комбинированном устройстве

совпадала с формой линзы. Для создания оптического контакта применялась иммерсионная жидкость. Выходящее из волновода ТГц излучение коллимировалось и передавалось в детектор. Был измерен ТГц импульс прошедший через ПП волокно диаметром 4 мм и длиной 95 мм. Данные представлены на *рис. 4*, где сравниваются два случая. В первом – в торце волновода было сформировано углубление, в котором находилась прижатая к антенне линза, а во втором – плоский торец волновода непосредственно прижимался к антенне. При добавлении линзы в систему, сигнал на выходе из волновода увеличивался вдвое.

Спектроскопия биологических молекул, жидкостей и тканей

Развитие методов импульсной ТГц спектроскопии открывает новые перспективы в медицинских и биологических исследованиях. Данный вид спектроскопии позволяет за одно измерение провести анализ широкого спектра частот и одновременно получать информацию как о преломлении, так и о поглощении образца, полностью характеризуя исследуемое вещество в кратчайшие сроки. Методы ТГц спектроскопии применяют для исследования динамики образования пространственных структур биополимеров и изучения вклада различных нековалентных взаимодействий в функционирование и структуру биомолекул [11].

Для молекулярных кристаллов возбуждение фононных колебаний увеличивает интенсивность тех внутримолекулярных колебаний, которые происходят коррелированно с колебаниями кристаллической решетки. Это приводит к тому, что спектры молекулярных кристаллов в ТГц диапазоне частот имеют интенсивные полосы поглощения, которые однозначно характеризуют исследуемое вещество [12, 13].

На *рис. 5* представлены результаты измерений температурной динамики спектров ТГц поглощения веществ L-Cystine и циклотриметилентринитроамина (RDX). Данные измерения хорошо демонстрируют все возможные изменения спектров поглощения, связанные с изменением температуры. На примере RDX *(рис. 5б)* отчетливо видны сдвиги положений максимумов линий поглощения в более высокочастотную область при уменьшении температуры. Также при понижении температуры наблюдается уменьшение ширины линий, что может быть объяснено уменьшением теплового движения атомов и молекул, обуславливающих однородное уширение линий. В случае L-Cystine *(рис. 5а)* положение линий поглощения практически не изменяется, заметно лишь сужение профилей линий и снижение общего фона. Однако сдвиг линий поглощения не всегда происходит в сторону увеличения частот при понижении температуры. Например, авторы работы [14] наблюдали аномальный сдвиг линии поглощения в сторону низких частот при уменьшении температуры. Все эти факты указывают на то, что анализ температурной динамики спектров поглощения веществ является информативным методом получения новой информации о строении вещества, однако интерпретация результатов остается непростой задачей и, безусловно, должна решаться при сопоставлении экспериментальных результатов с результатами численного моделирования, как это было сделано нами при исследовании температурной динамики спектров поглощения стероидных гормонов [13].

Стероидные гормоны являются важнейшим классом природных биологически активных соединений, которые синтезируются в надпочечниках и регулируют все процессы, происходящие в организме человека и животных. По своему химическому

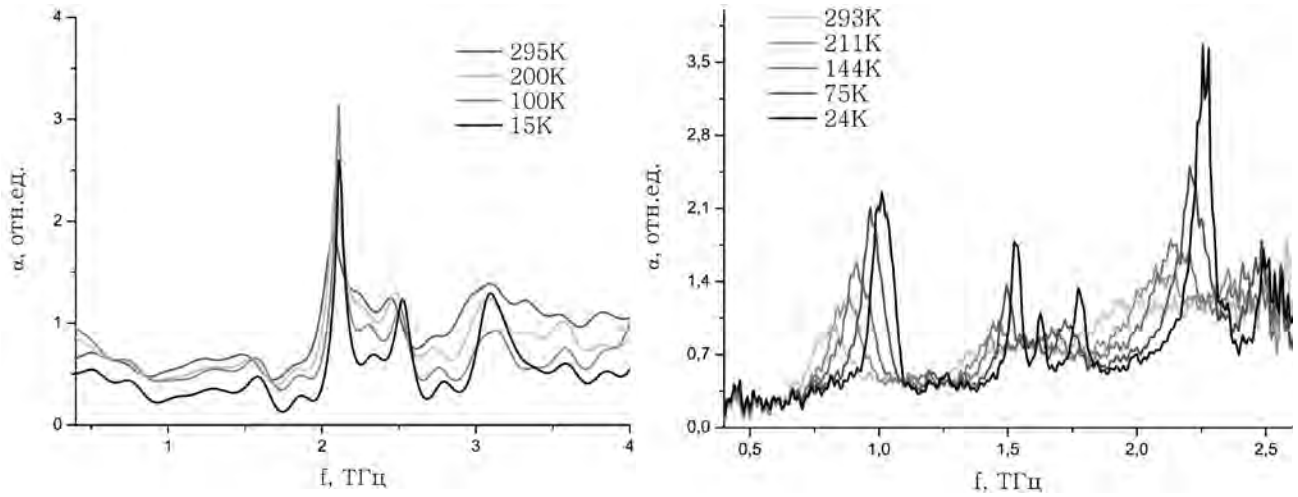


Рис. 5. Температурная динамика спектра поглощения L-Cystine а) и циклотриметилентринитроамина б)

строению все природные стероидные гормоны представляют собой систему из четырех конденсированных колец с различными заместителями. Такого типа молекулярные системы обычно обладают высокой конформационной подвижностью, что проявляется в виде низкочастотных колебаний, которые играют значительную роль в гормон-рецепторном связывании и в конечном итоге, в реализации биологического действия этих веществ [15]. Исследование природных молекулярных систем, связанных цепью последовательных биохимических превращений и отличающихся друг от друга наличием или отсутствием межмолекулярной водородной связи, являются еще одним подходом к исследованию особенностей отклика молекулярных кристаллов в ТГц диапазоне частот [16].

Исследованные стероидные гормоны уникальны тем, что образуют молекулярные кристаллы, относящиеся к одной и той же орторомбической группе симметрии P212121, элементарные ячейки которых представляют собой прямоугольные параллелепипеды с 4 молекулами в ячейке [15, 16]. Выбранные гормоны обладают близким химическим строением, массы изученных молекул отличаются незначительно, но при переходе от молекулы к молекуле изменяются количество и типы межмолекулярных связей. Использование квантово-химических расчетов и исследование температурной динамики спектров поглощения позволило провести анализ возможных типов колебаний, разделить вклад фононных и молекулярных мод, провести анализ проявления различных типов колебаний при наличии межмолекулярных водородных связей [13]. В общем случае молекулы в молекулярном кристалле связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса, которые являются достаточно слабыми. Водородные связи являются существенно более сильными, что сказывается на подвижности молекул. Именно отсутствием водородных связей можно объяснить высокую подвижность и относительную независимость друг от друга молекул в кристалле прогестерона. В кристалле 17α-гидроксипрогестерона появляется одна водородная связь, что приводит к уменьшению диапазона трансляционных колебаний и сдвигу скручивающих колебаний в низкие частоты. В кортизоне существует уже 2 водородные связи, что приводит к тому, что молекулы вообще не могут смещаться друг относительно друга в параллельных плоскостях (трансляционные движения), и уже на достаточно низких частотах все молекулы настолько «сцеплены» друг с другом, что любое вращательное движение приводит к скручиванию структуры молекулы. Таким образом, в экспериментальных колебательных спектрах можно ожидать сдвиг линий одной природы в низкочастотную область при появлении межмолекулярных водородных связей. Нами было показано, что кортикостероидные гормоны имеют несколько интенсивных характерных линий поглощения в ТГц диапазоне частот, по которым можно однозначно идентифицировать отдельные вещества *(рис. 6)* [17, 18].

Проведенные нами и рядом авторов исследования показывают, что при растворении кристаллических веществ, имеющих интенсивные полосы поглощения в ТГц диапазоне частот, спектры поглощения раство-

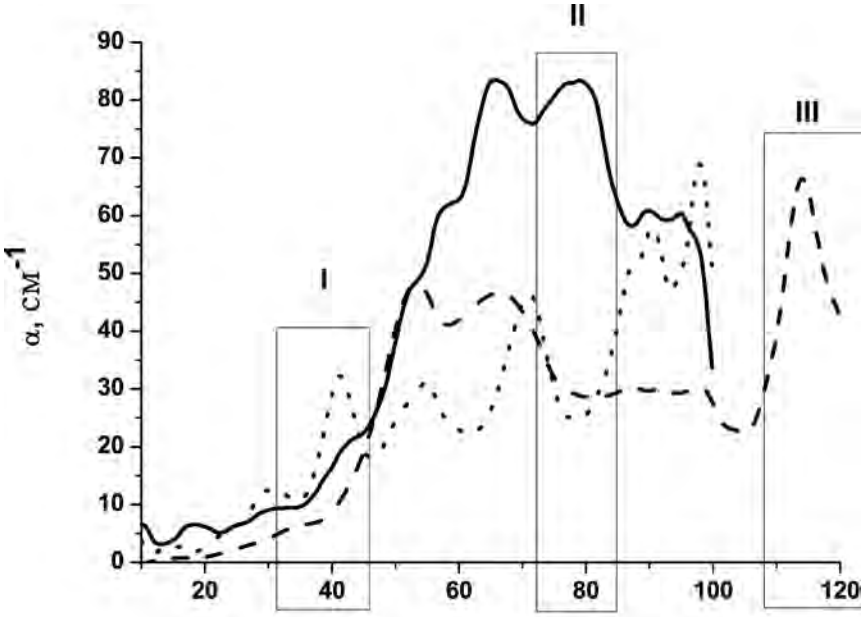


Рис. 6. Спектры поглощения кортизона (сплошная линия), прогестерона (пунктирная линия) и 17α-гидроксипрогестерона (штриховая линия). Прямоугольниками выделены диапазоны частот, которые можно использовать для идентификации данных веществ в смеси

ров не имеют узких отдельных линий [16]. При переходе от поликристаллического вещества к раствору разрушается упорядоченная структура, что приводит к увеличению плотности колебательных состояний и уширению отдельных колебательных резонансов. При исследовании растворов методами ТГц спектроскопии полезная информация состоит в изменении амплитуды и формы спектра. Однако измерение этих показателей часто зависит от способа измерений и требует тщательной проверки повторяемости и изобретения новых, стабильных методов.

Измерения показали, что вода в жидком агрегатном состоянии имеет высокое поглощение в ТГц диапазоне, слой воды в 200 мкм ослабляет поле ТГц излучения на частоте 1 ТГц на порядок, а слой в 1 мм практически непрозрачен во всем ТГц диапазоне. Наибольшая чувствительность к изменению состава водных растворов, при не слишком высоком уровне поглощения, ожидается в области 0,05–1,0 ТГц. Наиболее повторяемые и информативные измерения для этого диапазона наблюдались нами при толщине слоя воды 200 мкм, что обеспечивает величину коэффициента пропускания 0,2–0,5 и десятикратное превышение отношения сигнал/шум.

Компоненты крови значительно отличаются по содержанию в них воды. Так, в плазме крови содержание воды составляет более 90%, а в эритроцитах около 65%. Коэффициент поглощения эритроцитов меньше коэффициента поглощения воды *(рис. 7а)*. Разница составляет от 12% до 19% для проб с концентрацией $5{,}7 \cdot 10^6$ клеток/мл и $7{,}32 \cdot 10^6$ клеток/мл, соответственно. В эксперименте зафиксирована линейная зависимость коэффициента поглощения эритроцитов от их концентрации на частотах 0,5 ТГц, 1,0 ТГц и 1,5 ТГц.

При исследовании спектров поглощения плазмы крови нами было получено, что форма и амплитуда спектров поглощения плазмы крови здоровых животных мало отличается от спектра поглощения воды *(рис. 7б)*. Однако спектр поглощения плазмы крови крысы с экспериментальным диабетом, имеющий высокий уровень глюкозы (30 ммоль/л), также как и спектр раствора глюкозы, имеют меньшую амплитуду (55,5 ммоль/л). Таким образом, отличия, видимые в спектрах поглощения жидкостей в ТГц диапазоне, во многом связаны с тем, что часть молекул воды, сильно поглощающих ТГц излучение, заменяется молекулами растворенного вещества, приводя к уменьшению концентрации самой воды.

По амплитуде отражения надежно обнаруживается массовая концентрация 2–6% добавок к воде в диапазоне 0,2–2,0 ТГц. По фазе (спектра отражения) надежно обнаруживается концентрация 3% и ожидается до 1% в диапазоне 0,2–0,35 ТГц. Изменение формы спектра может быть характеристикой растворенного вещества, как это наблюдалось нами при растворении белка и ДНК в воде, но при малых концентрациях, исходя из этих изменений, сложно получить свойства растворенного вещества отдельно.

Исследования образцов кожи, мышечной ткани и зубов [19] показали высокое и сравнимое между собой поглощение, но довольно значительное различие в показателе преломления в исследуемом диапазоне частот. Обнаруженная особенность дает возможность измерять амплитуды импульсов отраженных от границ различных слоев ткани, если существенно увеличить соотношение сигнал/шум в импульсном ТГц спектрометре.

Для исследованных тканей спектр поглощения (и преломления) имеет похожую форму, что обусловлено наличием воды в этих тканях. Кроме того, аналогичную форму (линейный

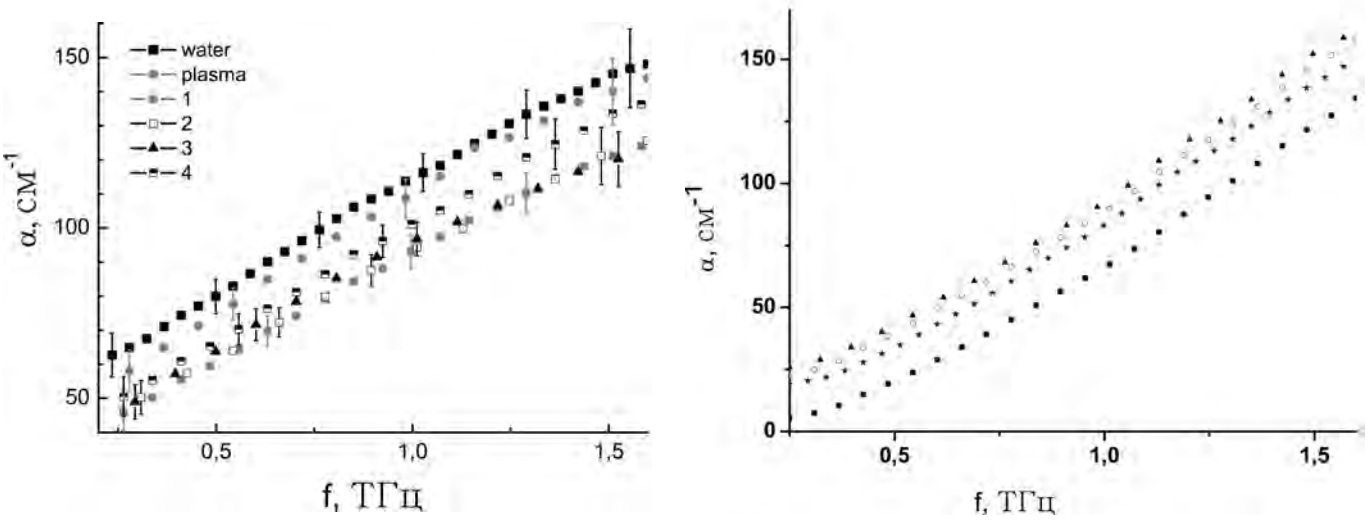


Рис. 7. а) Спектры поглощения воды, плазмы и эритроцитов крови человека. Цифрами обозначены пробы с разной концентрацией эритроцитов: от 5,7 ·10⁶ (линия 4) до 7,32 ·10⁶ клеток/мл (линия 1); б) Спектры коэффициента поглощения воды (треугольники), плазмы крови контрольной крысы (круги), плазмы крови крысы с диабетом (звезды), раствор глюкозы (квадраты)

либо квадратичный рост поглощения и уменьшение коэффициента преломления с частотой) имеют спектры биологических макромолекул. Одно из возможных объяснений отсутствия характеристических линий в «сухих» тканях такое: у биомолекул много линий, их число растет на высоких частотах, перекрываясь, эти линии образуют сплошной спектр. Однако этот вопрос требует более глубокого изучения.

Применение ТГц излучения для разработки систем безопасности

Развитие методик дистанционного обнаружения взрывчатых и других опасных веществ становится все более актуальной задачей в последнее время в связи с растущим вниманием к вопросам контроля безопасности в местах массового сосредоточения людей. Молекулы взрывчатых веществ являются органическими соединениями, имеют вращательные и коллективные колебательные линии поглощения в области частот ТГц диапазона, что обусловливает наличие характерных спектральных особенностей в этой области. Спектр каждого из взрывчатых веществ имеет ярко выраженные индивидуальные особенности в области низких ТГц частот («отпечатки пальцев»). Таким образом, спектроскопия ТГц диапазона потенциально позволяет идентифицировать основные взрывчатые вещества по характерным особенностям их спектров.

Однако на практике возможны ситуации, когда ТГц волна не в состоянии пройти сквозь объект исследования. Например, при досмотре пассажиров ТГц волны не проникают сквозь тело человека, и тогда единственно возможным вариантом представляется использование «геометрии на отражение». В ТГц спектроскопии отражения анализируются спектры зеркального или диффузного отражения от исследуемого образца.

«Терагерцовые изображения»: от основ метода до типичных приложений

Построение ТГц изображения объекта представляет интерес для решения ряда прикладных задач, связанных с обнаружением и локализацией целевых веществ в исследуемом объекте. Наличие в ТГц диапазоне ярко выраженных полос поглощения многих органических веществ позволяет применить методы ТГц спектроскопии для их выявления и распознавания по ТГц изображению объекта. Для анализа оптического изображения часто используется его представление в «псевдоцвете», когда, например, низкую величину яркости пикселя изображения отображают синим цветом, а высокую красным или наоборот. В общем случае, такой подход позволяет улучшить восприятие изображения, но имеет ряд ограничений при распознавании вещества по изображению объекта: так, результат существенным образом зависит от условий подсветки исследуемого объекта, а низкий спектральный контраст в образцах, содержащих несколько целевых веществ, затрудняет распознавание

веществ с похожими или перекрывающимися спектрами. Одним из путей повышения информативности измеряемого изображения является увеличение числа каналов (слоев), в которых строится изображение, он предполагает спектральную селекцию изображений при подсветке или регистрации. Мультиспектральная лазерная визуализация сочетает в себе узкополосную подсветку, точно соответствующую спектральным особенностям объекта наблюдения, со стандартными (пассивными) методами регистрации изображений, и может быть использована для построения изображения объекта и распознавания в нем целевых веществ по их спектральным сигнатурам. Комбинация изображений в разных спектральных диапазонах позволяет существенно повысить наглядность изображения объекта, построенного с помощью такой многоканальной системы. Практическое применение многоканальной системы построения изображения продемонстрировано в работе [20], где мультиспектральное изображение толстой кишки было использовано во время проведения хирургической операции: по получаемым изображениям контролировалась относительная концентрация гемоглобина в тканях. Также авторы показали возможность контроля артериального кровенаполнения в тканях во время операции.

В [21] было предложено учитывать спектральную информацию при построении ТГц изображений для неразрушающего контроля химического состава объекта. В этой работе был обоснован метод анализа мультиспектральных ТГц изображений, каждая точка которых содержит спектр пропускания исследуемого объекта. Метод был практически реализован в спектральном диапазоне 0,06–4,0 ТГц и подразумевал использование заранее известных ТГц спектров поглощения веществ, присутствие которых необходимо обнаружить. В том случае, когда заранее не известны характеристики объекта наблюдения, вначале необходимо выявить неоднородности в полученном изображении, и затем, на основе результатов фазового анализа изображения, принимается решение о «прицельном» изучении/исследовании региона, представляющего интерес.

В данной части работы для измерения ТГц изображений используется импульсный ТГц спектрометр TPS spectra 3000 производства компании TeraView Ltd, оснащенный отражательным модулем визуализации. В этой конфигурации регистрируется импульсное ТГц излучение в диапазоне 0,06–4,0 ТГц, отраженное от исследуемого объекта, закрепленного на моторизованном X-Y трансляторе, обеспечивающем его сканирование в горизонтальной плоскости в области до 80×80 мм. Измеренные данные представляют собой трехмерный массив $E(x_i,y_j,t_k)$, где величина $E(x_i,y_j,t_k)$ пропорциональна амплитуде электрического поля ТГц волны, пришедшей от точки образца с координатами (x_i,y_j,t_k) в момент времени t_k. Стандартное программное обеспечение, поставляемое со спектрометром, позволяет производить анализ измеренных трехмерных массивов/изображений как для каждой отдельной точки (x_i,y_j), анализируя временной профиль отраженного сигнала $E(t)$, либо его Фурье-спектр $E(f)$, так и строить срезы изображения: временной срез – срез изображения в определенный момент времени, либо спектральный срез – срез изображения на определенной частоте. Поточечный анализ спектра отраженного сигнала дает возможность идентифицировать химический состав исследуемого образца в каждой точке, анализ временного профиля – получать информацию об однородности образца и определять наличие и величину внутренних неоднородностей. При обнаружении в спектре отраженного сигнала особенности, характерной для искомого вещества, спектральный срез на этой характеристической частоте дает возможность визуализировать пространственное распределение этого вещества по всей площади измеренного изображения. Таким образом, кроме поточечного анализа исследуемого образца, можно построить временной или частотный срезы его изображения, т.е. выполнить послойный анализ в частотном или временном представлении. Следует отметить, что при поточечном анализе изображения оператор установки не может выполнить спектральный анализ по всей площади изображения одновременно. В свою очередь, послойный анализ спектральных срезов изображения на определенной частоте дает возможность визуализировать наличие и пространственное распределение только того вещества, спектр которого имеет особенность на этой частоте, что не позволяет обнаружить и визуализировать несколько различных целевых веществ одновре-

менно. Анализ временного среза также не дает возможность одновременной визуализации неоднородностей, расположенных на разных глубинах относительно поверхности образца. Для преодоления этих ограничений мы предложили и апробировали концепцию мультиспектрального и мультивременного представления при построении ТГц изображения, применение которой позволило повысить контрастность изображения и существенно сократить время обнаружения и локализации целевых веществ и скрытых объектов [22].

Концепция мультиспектрального представления при построении ТГц изображения основана на сплошном послойном суммировании спектральных срезов изображения с наложением на них набора специальных цифровых спектральных фильтров, положение которых определяется с учетом характерных особенностей спектров отражения целевых веществ. На *рис. 8* показан принцип метода мультиспектрального представления при построении ТГц изображения и результат его апробации на примере построения ТГц изображения порошков, упакованных в полиэтиленовые пакеты. Такая упаковка, как правило, используется для хранения и переноса вещества в виде порошка. Видимое изображение (фотография) упаковок с порошками арабинозы, лактозы и гидроперита приведено на *рис. 8б*. Указанные вещества невозможно различить по видимым изображениям. ТГц спектры отраженного от порошков сигнала и положение трех цифровых RGB фильтров («красный» – R, «зеленый» – G, «синий» – B) с гауссовским профилем приведены на *рис. 8а*. Для каждого фильтра поточечно вычисляется свертка $Y_i^j = \int E(f)\cdot F_j(f)df$, где $E(f)$ – спектр ТГц импульса в i-й точке изображения, $F_j(f)$ – кривая j-го цифрового фильтра (для случая, показанного на *рис. 8*, j=1,2,3), и каждому пикселю изображения присваиваются 3 числа R,G,B, соответствующие красной, зеленой и синей цветовым составляющим. ТГц изображение, построенное с помощью метода мультиспектрального представления, показано на *рис. 8в*, на котором легко различимы все три вещества. Следует заметить, что появление интерференционных полос модуляции в спектрах *(рис. 8а)* и затем неравномерности окрашивания однородного вещества *(рис. 8в)*, обусловлены влиянием упаковки и неравномерной толщиной слоев вещества в пакетах.

Отметим, что при построении изображения в 24-х битном цветовом представлении R,G,B числа нормируются. Мы рассмотрели несколько схем для выполнения нормировочной процедуры, более подробно описанные в работе [22].

Оптимально выбранная схема поточечной нормировки позволяет эффективно расширить динамический диапазон цветного изображения, добавить насыщенность и разнообразие цветов и дает возможность визуально различить большее число деталей в изображении или более эффективно решить задачу фазового анализа при поиске однородных включений на неизвестном фоне, когда визуализация их отдельных деталей в изображения не столь важна. Оптимальный выбор набора цифровых фильтров позво-

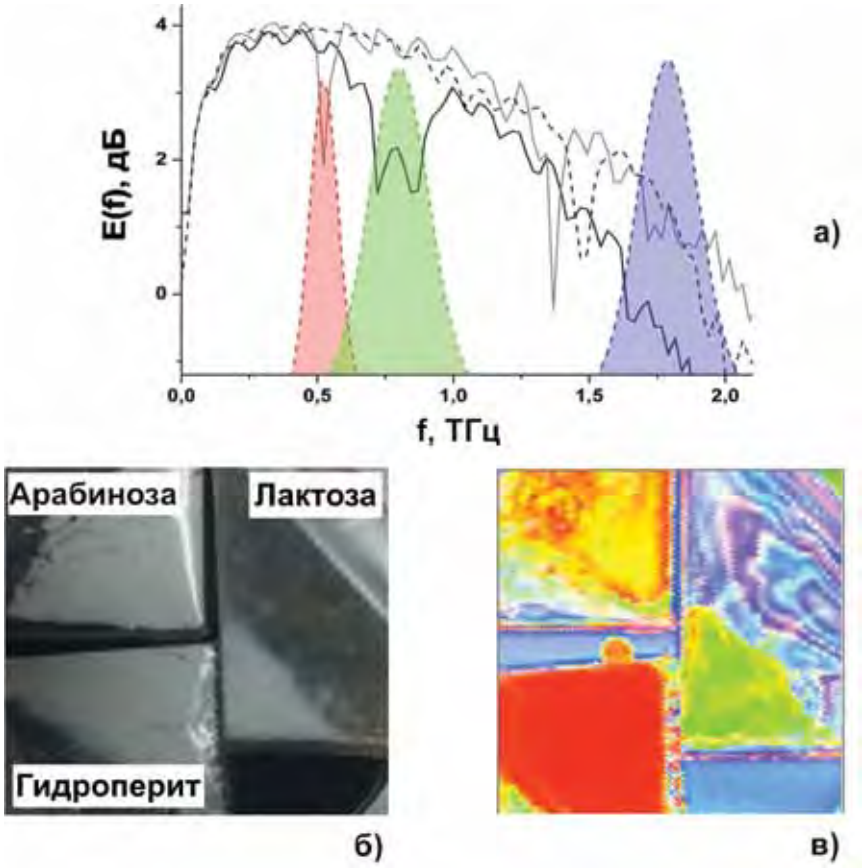


Рис. 8. Мультиспектральное представление при построении ТГц изображения: а) ТГц спектры при отражении от порошков арабинозы (пунктирная линия), лактозы (серая линия) и гидроперита (черная линия), упакованных в полиэтиленовые пакеты, цифровые спектральные фильтры с гауссовским профилем. б) Видимое изображение пакетов с порошками (фотография), в) ТГц изображение, построенное с помощью метода мультиспектрального представления

ляет эффективно визуализировать наличие в образце веществ, спектрально неидентичных.

Концепция мультивременного представления при построении ТГц изображения аналогична концепции мультиспектрального представления и основана на сплошном послойном суммировании временных срезов изображения с наложением на них набора специальных цифровых временных фильтров. Более подробно эта методика описана в нашей работе [21].

Покажем результат апробации методов мультиспектрального и мультивременного представления при построении ТГц изображения для исследования биологической ткани на примере диагностики образца кожи человека с целью выявления рака кожи *(см. рис. 9)*. Для контроля наличия поражения кожи и локализации очага поражения в пространстве были использованы результаты гистологического исследования *(рис. 9а)*. На этом рисунке отчетливо виден пораженный раком участок кожи. ТГц изображения этого же образца кожи, построенные с помощью мультивременного и мультиспектрального представления, приведены на *рис. 9б* и *9в* соответственно.

Следует отметить, что различимость базальной карциномы при исследовании спектров отражения широкополосных ТГц импульсов существенным образом зависит от окружающих опухоль тканей и положения самой опухоли. Основная масса методик, разработанных на сегодняшний день, основана на анализе не спектра, а временной формы отраженного импульса. Поскольку при отражении от пораженной области ТГц импульс уширяется по сравнению с отраженным от здоровой ткани, то, используя специальным образом подобранные временные цифровые фильтры, представляется возможным добиться надежного различия между здоровой и пораженной тканью *(рис. 9б)*.

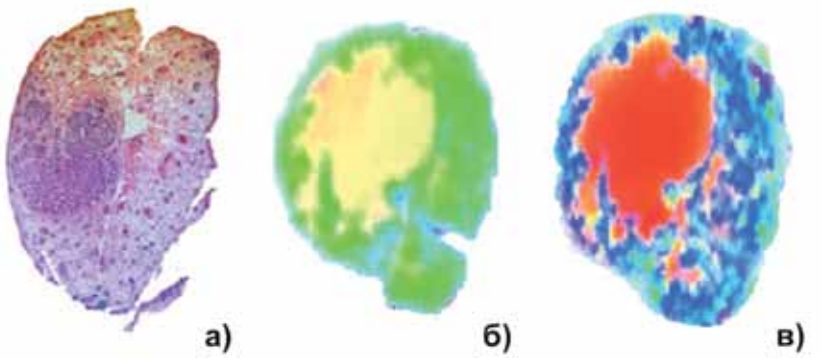


Рис. 9. *Изображения образца кожи человека, пораженного базальной карциномой. а) гистология, б) ТГц изображение, построенное с помощью метода мультивременного представления, в) ТГц изображение, построенное с помощью метода мультиспектрального представления*

Применение импульсного терагерцового излучения для анализа диэлектрических свойств наноструктурированных систем

Экспериментальный анализ взаимодействия ТГц излучения с наноразмерными объектами существенно осложняется их малым влиянием на ТГц сигнал, особенно если они не имеют резонансных или металлических свойств в ТГц диапазоне. Поэтому необходимо создание достаточно высокой концентрации таких наноразмерных объектов в некотором объеме образца либо на его поверхности. Важным фактором при этом является изолированность отдельных нанообъектов друг от друга. В противном случае начинают проявляться перколяционные эффекты [23], и свойства объектов приближаются к свойствам сплошной среды из материала, которым они представлены.

Одним из практических вариантов реализации исследования наноразмерных объектов в ТГц диапазоне частот является покрытие исследуемыми нанообъектами поверхности высокопористого прозрачного в ТГц диапазоне вещества – «матрицы». Вещества с высокой пористостью обладают большой удельной поверхностью и позволяют обеспечить высокую концентрацию изолированных друг от друга исследуемых объектов. Примером такой высокопористой прозрачной матрицы является наноструктурированный оксогидроксид алюминия (далее – НОА).

Синтез НОА основан на селективном окислении алюминия на поверхности жидкометаллического слоя ртути с растворенным в нем алюминием [24]. Методы синтеза НОА приводят к их низкой плотности (0,02–0,04 г/см^3), высокой пористости (~ 99 %) и высокой удельной поверхности (250–350 м^2/г). При этом поверхность вещества является реакционноспособной и пригодной для модификации как в варианте изолированных наночастиц, так и монослойного покрытия. Структура НОА

представляет собой сетку аморфных нанофибрилл, имеющих диаметр порядка 5 нм и стехиометрический состав $Al_2O_3 \bullet nH_2O$, где n принимает значения от 1 до 3,6 в зависимости от условий синтеза. При отжиге вещества НОА до температур 100–1700 °С трехмерная сетка вещества не разрушается и пористый характер вещества сохраняется, но при этом химический состав фибрилл изменяется в сторону уменьшения количества воды, а линейные размеры образца изотропно уменьшаются. Отжиг при различных температурах в течение различных интервалов времени позволяет получать физические свойства макроскопических образцов в широком диапазоне параметров: плотность от 0,04 до 3 г/см^3, пористость от 99,3 до 25 %, и удельная поверхность от 350 до 1 м^2/г.

Гибкость управления стехиометрическим составом вещества фибрилл (регулирование содержания воды в них) позволяла сравнивать между собой их свойства на различных стадиях превращения от начального аморфного материала ($Al_2O_3 \bullet 3{,}6H_2O$) до наиболее высокотемпературной кристаллической фазы α-Al_2O_3.

Пользуясь разработанными теоретическими моделями, мы можем из экспериментально полученных спектров поглощения и преломления образцов определить диэлектрическую проницаемость самих фибрилл НОА, решив обратную задачу для каждой конкретной модели. Действительно, непосредственно в эксперименте мы получаем спектры поглощения и преломления образца целиком. Из этих данных мы восстанавливаем комплексную диэлектрическую проницаемость эффективной среды, и зная пористость конкретного образца, откуда можно восстановить комплексную диэлектрическую проницаемость материала фибрилл.

Исследования свойств пористого оксогидроксида алюминия проводились при помощи ТГц спектрометра. На *рис. 10* приведен типичный вид действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости фибрилл НОА (образец после отжига до температуры 650°С в течение 4 часов).

Пользуясь моделью Максвелла-Гарнетта, мы сравниваем диэлектрические проницаемости фибрилл НОА после отжига до температур от 100 до 1500°С. В качестве критерия сравнения выбрано значение действительной части диэлектрической проницаемости на частоте 1 ТГц. Вычисленные значения ε показаны на *рис. 11*.

Видно, что эволюцию значений диэлектрической проницаемости можно условно разбить на несколько участков: участок со сравнительно большим значением *ε* в отсутствие отжига, пологий участок, на котором

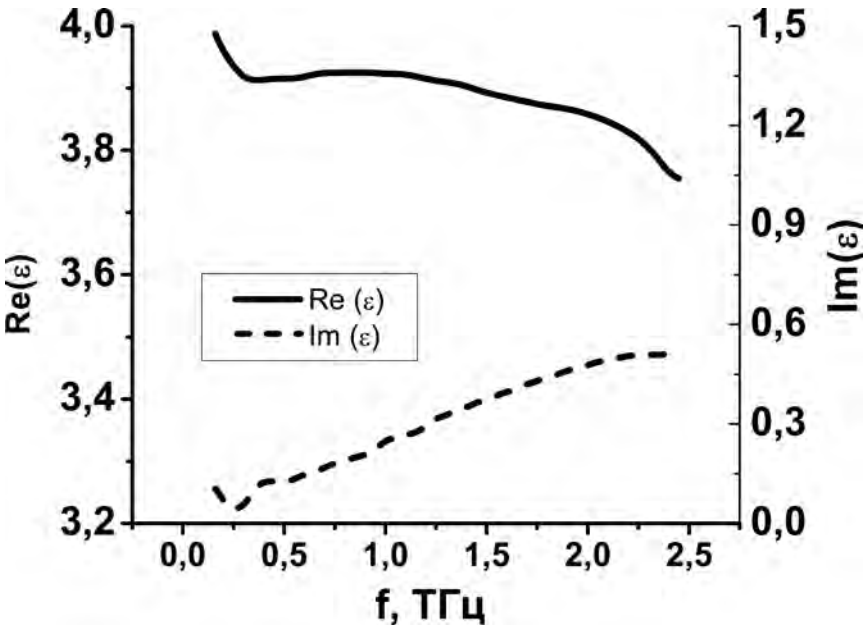


Рис.10. Типичный вид спектров диэлектрической проницаемости материала фибрилл НОА, полученный по модели Максвелла-Гарнетта

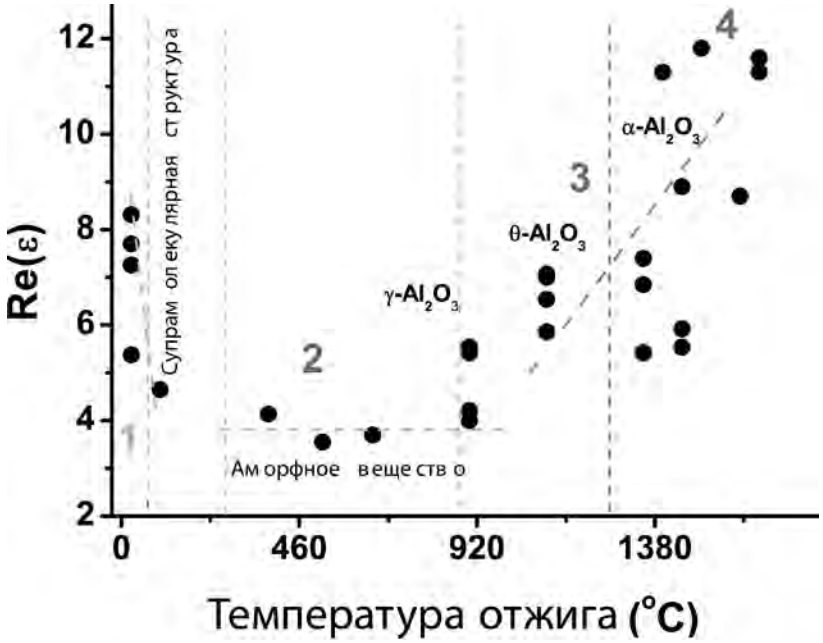


Рис.11. Действительная часть диэлектрической проницаемости фибрилл НОА после различных степеней отжига

ε остается приблизительно постоянной до 700 °С, и монотонное возрастание при больших температурах отжига (выше 1000 °С). Следует также отметить, что величина диэлектрической проницаемости корунда (в пределе нулевой пористости и высокотемпературного отжига НОА наиболее близок к корунду) в этом диапазоне час-тот составляет около 9 [25].

Результаты исследования фибрилл НОА показали, что при отжиге до температур от 100 до 1500 °С НОА претерпевает ряд структурно-фазовых превращений. На примере системы НОА показана применимость метода ТГц спектроскопии для исследования наноразмерных объектов. Экспериментально подтверждена возможность определения диэлектрических свойств наноразмерных объектов, распределенных в объеме образца. Продемонстрирована чувствительность к составу материала таких объектов, а также к наличию на их поверхности тонких слоев физически адсорбированных молекул, таких как вода.

Заключение

Лазерные терагерцовые технологии являются современным методом дистанционного и неразрушающего получения информации в дополнение к методам рентгеноскопии и тепловидения. Имеются определенные материалы, для которых терагерцовые волны дают лучшее изображение по сравнению с рентгеновским и инфракрасным излучением. Например, для малоконтрастных материалов, таких как теплоизоляционный пенопласт малой плотности, ТГц-волны обеспечивают лучшую контрастность изображений (амплитудную и фазовую), чем рентгеновское излучение. Для некоторых оптически непрозрачных материалов, таких как бумага, пластики, тканипроникающая способность ТГц волн лучше. Хотя ТГц диапазон не является столь широким как инфракрасный, многие материалы имеют молекулярные резонансы и/или фононные колебания в терагерцовом частотном диапазоне.

Литература

1. ***Yun-Shik Lee.*** Principles of Terahertz Science and Technology. - NY:Springer Science+Business Media, LLC, 2009. – P. 340.
2. ***Woolard D., Loerop W., Shur M.S.*** Terahertz Sensing Technology. NJ: World Scientific. – 2003. – P. 364.
3. ***Agarwal A. , Nahata A.*** Terahertz Plasmonics: Metamaterials and Guided-wave devices. VDM Verlag Dr. Müller, 2009. – P. 156
4. ***Darrow J.T.,Zhang X.-C., Auston D.H., Morse J.D.*** Saturation properties of large-aperture photoconducting antennas// IEEE J. Quantum Electron. – 1992. –V. 28. – P. 1607.
5. ***Borodin A.V., Esaulkov M.N., Kuritsyn I.I. et al.*** On the role of photoionization in generation of terahertz radiation in the plasma of optical breakdown. J. Opt. Soc. Am. B. – 2012. – V.29(8), PP. 1911–1919.
6. ***Cook D.J., Hochstrasser R.M.*** Intense terahertz pulses by four-wave rectification in air// Opt. Lett. – 2000. – V. 25. – P. 1210.
7. ***Nazarov M.M., Shkurinov A.P., Angeluts A.A., Sapozhnikov D.A.*** On the choice of nonlinear optical and semiconductor converters of femtosecond laser pulses into terahertz range// Radiophysics And Quantum Electronics. – 2009. – V. 52, № 8. – PP. 536–545.
8. ***Siegel P.H., Yeh C., Simabukuro F., Fraser S.E.*** Hollow-Core Periodic Bandgap Flexible Dielectric Waveguide for Low-Loss THz Signal Transmission // Proc. of the JPL NTR 41299 September 13, 2004.
9. ***Llombart N., Mazzinghi A., Siegel P.H., Freni A.*** Design of a Low Loss Metallo-Dielectric EBG Waveguide at submillimeter wavelengths // IEEE microwave and wireless components letters. – 2009. – V. 19, N. 7. – PP. 437–439.
10. ***Atakaramians S., Afshar S., Monro T.M., Abbott D.*** Teraherz dielectric waveguides // Advanced optics and Photonics. – 2013. – V. 5. – PP. 169–215.
11. ***Laman N., Harsha S.S., Grischkowsky D., Melinger J.S.*** High-Resolution Waveguide THz Spectroscopy of Biological Molecules//Biophys. J. – 2008. – V. 94. – PP. 1010–1020.
12. ***Бородин А.В., Гайворонский В.Я., Качковский О.Д. и др.*** Структурно-чувствительные изменения в спектрах терагерцового поглощения производных мероцианиновых красителей //Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 107. – С. 535–545.
13. ***Smirnova I.N., Sapozhnikov D.A., Kargovsky A.V. et al.*** Lowest-lying vibrational signatures in corticosteroids studied by terahertz time-domain and Raman spectroscopies// Vibrational Spectroscopy. – 2012. – V. 62. – PP. 238–247.
14. ***Walther M., Fischer B., Schall M. et al.*** Far-infrared vibrational spectra of all-trans, 9-cis and 13-cis retinal measured by THz time-domain spectroscopy //Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 332. – PP. 389–395.
15. ***Minaeva V.A., Minaev B.F., Hovorun D.N.*** Vibrational spectra of the steroid hormones, estradiol and estriol, calculated by density functional theory. The role of low- frequency vibrations// Ukr. Biokhim. Zh. – 2008. – V. 80. – PP. 82–95.
16. ***Смирнова И., Федулова Е., Назаров М., Черкасова О.*** Структурно-чувствительные изменения в спектрах терагерцового поглощения ряда кортикостероидных гормонов // Вестник НГУ. Сер. Физика. – 2010. – Т. 5 – С. 171–175.
17. ***Cherkasova O., Nazarov M., Sapozhnikov D. et al.*** Vibrational spectra of corticosteroid hormones in the terahertz range // Proceedings of SPIE. – 2010. – V. 7376, P. 73760P.
18. ***Cherkasova O.P., Nazarov M.M., Mankova A.A. et al.*** Low-frequency vibrational spectra of testosterone, estradiol and estriol //Вестник Черкасского Университета, Сер. «Химические науки». – 2010. – вып.175. – С. 28–33.
19. ***Nazarov M.M., Shkurinov A.P., Kuleshov E.A., Tuchin V.V.*** Terahertz time-domain spectroscopy of biological tissues //Quantum Electronics. – 2008. – V. 38. – P. 647.

20. ***Clancy N.T., Stoyanov D., James D.R.C. et al.***
Multispectral image alignment using a three channel endoscope in vivo during minimally invasive surgery//Biomedical Optics Express. 2012. V. 3 – PP. 2567-2578.
21. ***Shen Y.C., Lo T., Taday P.F. et al.***
Detection and identification of explosives using terahertz pulsed spectroscopic imaging//Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86. – P. 241116.
22. ***Angeluts A.A., Balakin A.V., Evdokimov M.G. et al.***
Characteristic responses of biological and nanoscale systems in the terahertz frequency range //Quantum Electronics. – 2014. – V. 44 (7). – PP. 614–632.
23. ***Cooke D. G., Meldrum A., Jepsen P. U.***
Ultrabroadband terahertz conductivity of Si nanocrystal films //Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 101. – P. 211107.
24. ***Di Costanzo T., Fomkin A.A., Frappart C., Khodan A.N.***
New Method of Porous Oxide Synthesis: Alumina and Alumina Based Compounds //Mater. Sci.Forum. – 2004. – V. 315. – P. 453.
25. ***Gervais F.***
Handbook of optical constants of solids II (Academic Press, San Diego, California). – 1991. – PP. 761–775.

English

Terahertz Spectroscopy and Imaging*

Andrey A. Angeluts –
PhD, Researcher,
Lomonosov Moscow State University
1/62, Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia
e-mail: andrew_aa@inbox.ru

Alexey V. Balakin
PhD, Researcher,
Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie Gory, bld. 2, Moscow, 119991, Russia
e-mail: a.bal@lasmed.phys.msu.ru

Alexander V. Borodin –
PhD, Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskie Gory, bld. 2,
Moscow, 119991, Russia
e-mail: av.borodin@physics.msu.ru

Maxim G.. Evdokimov –
PhD, Student,
Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie Gory, bld. 2,
Moscow, 119991, Russia
e-mail: yyaasshhiikk@yandex.ru

Mikhail N. Esaulkov –
Junior Researcher,
Institute on Laser and Information
Technologies (ILIT RAS)
1, Svyatoozerskaya St. Shatura,
Moscow Region, 140700, Russia
e-mail: Esaulkov_mich@mail.ru

Maxim M. Nazarov –
PhD, Researcher,
Institute on Laser and Information
Technologies RAS
1, Svyatoozerskaya St. Shatura,
Moscow Region, 140700, Russia
e-mail: nazarovmax@mail.ru

Ilya A. Ozheredov –
PhD, Head Teacher
Lomonosov Moscow
State University
1, Leninskie Gory, bld. 2,
119992, Russia
e-mail: ilya@lasmed.phys.msu.ru

Dmitry A. Sapozhnikov –
Junior Researcher,
International Laser Center of Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie Gory, bld. 2,
119992, Russia
e-mail: dmitry@lasmed.phys.msu.ru

Petr M. Solyankin –
PhD, Student
Lomonosov Moscow
State University,
1, Leninskie Gory, bld. 2,
Moscow, 119991, Russia
e-mail: solyankin@physics.msu.ru

Alexander P. Shkurinov –
Doctor of Science, Associate Professor
Lomonosov Moscow
State University
1, Leninskie Gory, bld. 2,
Moscow, 119992, Russia
e-mail: ashkurinov@gmail.com

Vladislav Ya. Panchenko –
Academician of RAS, Professor,
Doctor of Sciences, Director of Institute
on Laser and Information
Technologies (ILIT RAS)
1, Svyatoozerskaya St. Shatura,
Moscow Region, 140700, Russia
e-mail: panch@laser.ru

* *The work was financially supported by RFBR (projects № 12-02-12033-ofi_m , 11-02-01470-a, 13-02-01364a, 12-02-12040, 12-02-31894-mol-a,12-02-33029-mol-a-ved)*

Abstract

Time-domain terahertz spectroscopy is a modern informative method of non-destructive analysis of objects. In this article, we describe the main results of the work on improvement of the element base pulse terahertz spectroscopy, on the development of its applications in technology, biology, medicine, on the creating of security systems, as well as methods of producing images of objects in the THz region of the spectrum.

Keywords: terahertz radiation, terahertz spectroscopy, biological tissue, molecular crystal, terahertz image.

References

1. ***Yun-Shik Lee.***
Principles of Terahertz Science and Technology. - NY:Springer Science+Business Media, LLC, 2009. – P. 340.
2. ***Woolard D., Loerop W., Shur M.S.***
Terahertz Sensing Technology. NJ: World Scientific. – 2003. – P. 364.
3. ***Agarwal A. , Nahata A.***
Terahertz Plasmonics: Metamaterials and Guided-wave devices. VDM Verlag Dr. Müller, 2009. – P. 156.
4. ***Darrow J.T.,Zhang X.-C., Auston D.H., Morse J.D.***
Saturation properties of large-aperture photoconducting antennas// IEEE J. Quantum Electron. – 1992. –V. 28. – P. 1607.
5. ***Borodin A.V., Esaulkov M.N., Kuritsyn I.I. et al.***
On the role of photoionization in generation of terahertz radiation in the plasma of optical breakdown. J. Opt. Soc. Am. B. – 2012. – V. 29(8), PP.1911–1919.
6. ***Cook D.J., Hochstrasser R.M.***
Intense terahertz pulses by four-wave rectification in air// Opt. Lett. – 2000. – V. 25. – P. 1210.
7. ***Nazarov M.M., Shkurinov A.P., Angeluts A.A., Sapozhnikov D.A.***
On the choice of nonlinear optical and semiconductor converters of femtosecond laser pulses into terahertz range// Radiophysics And Quantum Electronics. – 2009. – V. 52, № 8. – PP. 536–545.
8. ***Siegel P.H., Yeh C., Simabukuro F., Fraser S.E.***
Hollow-Core Periodic Bandgap Flexible Dielectric Waveguide for Low-Loss THz Signal Transmission // Proc. of the JPL NTR 41299 September 13, 2004.
9. ***Llombart N., Mazzinghi A., Siegel P.H., Freni A.***
Design of a Low Loss Metallo-Dielectric EBG Waveguide at submillimeter wavelengths // IEEE microwave and wireless components letters. – 2009. – V. 19, N. 7. – PP. 437–439.
10. ***Atakaramians S., Afshar S., Monro T.M., Abbott D.***
Teraherz dielectric waveguides // Advanced optics and Photonics. – 2013. – V. 5. – PP. 169–215.
11. ***Laman N., Harsha S.S., Grischkowsky D., Melinger J.S.***
High-Resolution Waveguide THz Spectroscopy of Biological Molecules//Biophys. J. – 2008. – V. 94. – PP.1010–1020.
12. ***Borodin A.V., Gayvoronsky V.Ya, Kachkovsky O.D. et al.***
Structure-sensitive changes in the terahertz absorption spectra of merocyanine dye derivatives. Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya).- 2009.-V. 107, PP. 505-514.
13. ***Smirnova I.N., Sapozhnikov D.A., Kargovsky A.V. et al.***
Lowest-lying vibrational signatures in corticosteroids studied by terahertz time-domain and Raman spectroscopies// Vibrational Spectroscopy. – 2012. – V. 62. – PP. 238–247.
14. ***Walther M., Fischer B., Schall M. et al.***
Far-infrared vibrational spectra of all-trans, 9-cis and 13-cis retinal measured by THz time-domain spectroscopy //Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 332. – PP. 389–395.
15. ***Minaeva V.A., Minaev B.F., Hovorun D.N.***
Vibrational spectra of the steroid hormones, estradiol and estriol, calculated by density functional theory. The role of low- frequency vibrations// Ukr. Biokhim. Zh. – 2008. – V. 80. – PP. 82–95.
16. ***Smirnova I., Fedulova E., Nazarov M., Cherkasova O.***
Structure-sensitive changes in the terahertz absorption spectra of some corticosteroid hormones. Vestnik NGU. Ser. Physics. – 2010. – V.5. – PP.171-175 (in Russian).
17. ***Cherkasova O., Nazarov M., Sapozhnikov D. et al.***
Vibrational spectra of corticosteroid hormones in the terahertz range // Proceedings of SPIE. – 2010. – V. 7376, P. 73760.
18. ***Cherkasova O.P., Nazarov M.M., Mankova A.A. et al.***
Low-frequency vibrational spectra of testosterone, estradiol and estriol //Vestnik Cherkasskogo Universiteta. Ser. Khimicheskiye nauki. – 2010. – V. 175. – P. 28–33. (in Russian).
19. ***Nazarov M.M., Shkurinov A.P., Kuleshov E.A., Tuchin V.V.***
Terahertz time-domain spectroscopy of biological tissues //Quantum Electronics. – 2008. – V. 38. – P. 647.
20. ***Clancy N.T., Stoyanov D., James D.R.C. et al.***
Multispectral image alignment using a three channel endoscope in vivo during minimally invasive surgery//Biomedical Optics Express. 2012. V. 3. PP. 2567-2578.
21. ***Shen Y.C., Lo T., Taday P.F. et al.***
Detection and identification of explosives using terahertz pulsed spectroscopic imaging//Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86. – P. 241116.
22. ***Angeluts A.A., Balakin A.V., Evdokimov M.G. et al.***
Characteristic responses of biological and nanoscale systems in the terahertz frequency range //Quantum Electronics. – 2014. – V. 44 (7). – PP. 614–632.
23. ***Cooke D. G., Meldrum A., Jepsen P. U.***
Ultrabroadband terahertz conductivity of Si nanocrystal films //Appl. Phys. Lett. – 2012. – V.101. – P. 211107.
24. ***Di Costanzo T., Fomkin A.A., Frappart C., Khodan A.N.***
New Method of Porous Oxide Synthesis: Alumina and Alumina Based Compounds //Mater. Sci.Forum. – 2004. – V. 315. – P. 453.
25. ***Gervais F.***
Handbook of optical constants of solids II (Academic Press, San Diego, California). – 1991. – PP. 761–775.

Измерение и коррекция аберраций в задачах физиологической оптики*

Гончаров А.С., Ирошников Н.Г., Ларичев А.В.

Статья посвящена некоторым аспектам использования адаптивной оптики в офтальмологических системах для измерения и компенсации аберраций глаза человека. Особое внимание уделено спекл-структуре, возникающей при рассеянии сетчаткой глаза когерентного излучения, и изменениям аберраций глаза человека со временем. Описаны основные особенности разработанной фундус-камеры с адаптивной оптической системой и оригинальные методы математической обработки изображений сетчатки глаза.

Ключевые слова: рассеяние света, сетчатка, аберрации, спеклы, волновой фронт, анизопланатизм.

* *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-02-12219, 12-02-00677-а.)*

Введение

Исследование особенностей рефракционного аппарата глаза человека стало особенно актуально в последнее время, когда были разработаны различные методы персонализированной коррекции рефракционных патологий, такие как имплантация интраокулярных линз, лазерная коррекция зрения и т.д. Эффективность такой коррекции в значительной степени определяется достоверным измерением оптических параметров глаза, в том числе, его аберраций [1, 2].

Оптические методы нашли широкое применение в диагностике патологий сетчатки. В настоящее время интенсивно совершенствуются методы адаптивной оптики, которые позволяют компенсировать случайные аберрации глаза, расширяя тем самым диаметр входной апертуры приборов, ограниченной 2 мм несовершенством оптической системы глаза [3, 4], до значений 5–7 мм.

Для измерения полных аберраций человеческого глаза используются различные методы [5–7]. В настоящее время наиболее популярны аберрометры с датчиками волнового фронта типа Шака-Гартмана [8–11]. В таких устройствах с помощью лазера малой мощности (менее 100 мкВт) на сетчатке создается опорный источник света. Рассеянное излучение, вышедшее из глаза, направляется на датчик волнового фронта, где попадает на линзовый растр, создающий массив фокальных пятен на матричном фотоприемнике. Поверхность линзового растра оптически сопряжена с плоскостью зрачка глаза. Смещения фокальных пятен на фотоприемнике пропорциональны локальным наклонам волнового фронта. Далее по измеренным значениям локальных наклонов восстанавливается форма волнового фронта. Предполагается, что измеренное таким образом распределение фазы отражает отклонение оптической системы глаза от идеальной.

Первые реализации датчика типа Шака-Гартмана не позволяли измерять аберрации глаза с высокой скоростью. Это было связано с тем, что спекл-структура, возникающая при рассеянии лазерного пучка на сетчатке, существенно понижала качество регистрируемого сигнала [12]. Для подавления спеклов использовалось временное интегрирование в пределах от 200 мс до 400 мс. В 2001 г. появились динамические датчики, измеряющие фазовые искажения глаза в реальном времени. Для подавления спекл-структуры в этих датчиках нами были применены метод сканирования положения опорного источника по сетчатке [10], и источник с низкой пространственной коге-

ГОНЧАРОВ Алексей Сергеевич
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

ИРОШНИКОВ Никита Георгиевич
кандидат физико-математических наук, доцент физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

ЛАРИЧЕВ Андрей Викторович
кандидат физико-математических наук, доцент МГУ имени М.В. Ломоносова, старший научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

рентностью [13]. В том же году была продемонстрирована возможность компенсации динамических фазовых искажений с помощью мембранного зеркала [14] и биморфного корректора [15].

В ранних работах [13] удавалось осуществить динамическую компенсацию аберраций глаза лишь в поле зрения системы, равно 1°. Однако с точки зрения клинических применений, наибольший интерес представляют устройства с полем зрения от 10° до 30°. Поле зрения адаптивной системы в случае исследования глаза человека ограничено в основном двумя факторами: несовершенством изображающей оптики и анизопланарными эффектами в оптической системе глаза.

Аналитические оценки, аналогичные приведенным в работе [16], показали, что в большинстве случаев при диаметре зрачка 5 мм, достаточном с точки зрения дифракционных ограничений для наблюдения даже самых мелких деталей глазного дна, изопланарное поле зрения составляет 7,5–15° (в зависимости от величины аберраций глаза и их распределения между хрусталиком и роговицей) [17].

Влияние особенностей рассеяния света от сетчатки на точность измерения аберраций глаза

Сетчатка глаза человека имеет сложную многослойную микроструктуру. При рассеянии лазерного излучения на сетчатке глаза [18, 19] *(рис. 1)*, световая волна приобретает случайный фазовый набег. На выходе из оптической системы глаза световые волны интерферируют, формируя «пятнистую» структуру, известную как спекл-поле. Свойства фоторецепторов как волноводов и их расположение на сетчатке глаза обуславливают вид диаграммы рассеяния света на выходе из оптической системы глаза [20, 21], а также изменение чувствительности фоторецепторов для лучей, проходящих через различные зоны зрачка, известное как эффект Стайлса-Кроуфорда [22].

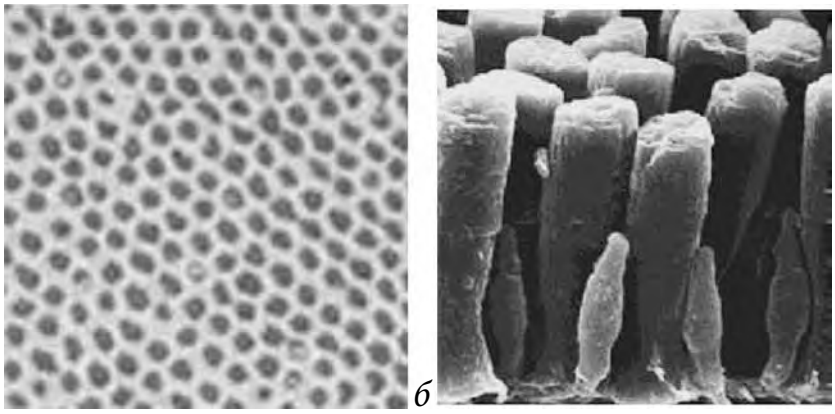


Рис. 1. а) фронтальный вид мозаики фоторецепторов. б) фоторецепторы по данным электронной микроскопии. Характерный размер колбочек составляет 40–60 мкм в длину и 1–5 мкм в диаметре [23]

Для изучения особенностей спекл-модуляции необходимо провести множество экспериментов для накопления статистической информации. Эту работу не всегда целесообразно проводить на живом глазу человека. Нами были разработаны упрощенные теоретические и натурные модели, отражающие специфику рассеяния лазерного излучения на сетчатке глаза человека. Было проведено как численное моделирование картины спекл-поля, соотвествующего рассеянию излучения на сетчатке глаза, так и экпериментальное исследование на модели глаз-сетчатка, а также сравнение с результатами клинических наблюдений [24]. Было исследовано влияние спекл-поля на точность восстановления волнового фронта.

Спекл-структура светового поля, рассеянного на сетчатке, снижает точность измерения аберраций [37]. Для подавления спекл-поля нами разработана система, в которой используется сканирование позиции опорного источника по сетчатке. В результате прохождения через вращающийся сканер, отклоняющий луч на 0,5 градуса, происходит постоянное смещение опорного источника и, следовательно, интегрирование различных реализаций спекл-структуры в течение одного кадра, а за счет двойного прохода пятна гартманнограммы не смещаются.

Схема экспериментальной установки представлена на *рис. 2*. В качестве источника излучения использовался полупроводниковый лазер λ=630 нм **1**, сопряженный с одномодовым волокном. Излучение коллимировалось **2**, и через диафрагму **3** и делительный кубик **4** направлялось на линзу **6**, фокусирующей пучок на передней плоской грани стекловолоконной шайбы **7**. Рассеянное шайбой излучение распространялось в обратном направлении и с помощью делительного кубика **4**, через объектив **8**, направлялся на матричный фотоприемник **10**, информация с ко-

торого поступала на компьютер **9**.

Для осуществления сканирования в оптическую систему помещался сканер **5**, представляющий собой прозрачную клиновидную пластинку. Проходя через нее, световой пучок, преломляясь, отклонялся от первоначального направления распространения на угол β=0,22°. Пластинка была закреплена на оси электромотора. При вращении пластинки прошедший через нее световой пучок описывал конус, вызывая смещение опорного источника на рассеивателе, и, вследствие этого, изменение спекл-структуры.

Эффективность подавления спеклов методом сканирования по окружности иллюстрирует *рис. 3*. Зависимость контраста спекл-структуры γ от диаметра сканирования d построена для случая среднего размера спеклов, равного ε=0,1 мм (●) и ε=0,3 мм (○) в сравнении с теоретической [25]. Контраст γ регистрируемой фотоприемником спекл-картины измерялся для различных значений дефокусировки D при включенном и выключенном сканере *(5 на рис. 2)*.

На *рис. 4* показано, как наличие спеклов влияет на точность измерения волнового фронта датчиком Шака-Шартмана. Расчеты были выполнены для среднего размера спеклов ε=0,1 мм, диаметра субапертуры 0,5 мм и диаметра зрачка 6 мм. Зависимость является прямо пропорциональной и достигает значения 0,3 мкм (λ/2).

На *рис. 5* представлены результаты эксперимента с живым человеческим глазом (*in vivo*) [24]. Контраст спекл-картины до включения сканера составил 26,6%, а среднеквадратичная ошибка E измерения волнового фронта – 0,18 мкм. То же изображение после включения сканера показано на *рис. 11б*. Угол сканирования составил 0,3 градуса, что соответствует диаметру описываемой фокальным пятном окружности на поверхности сетчатки, равному около 0,2 мм. Контраст спекл-структуры составил 7,9%, E ≈ 0,05 мкм. Оба значения нанесены на график на *рис. 4*

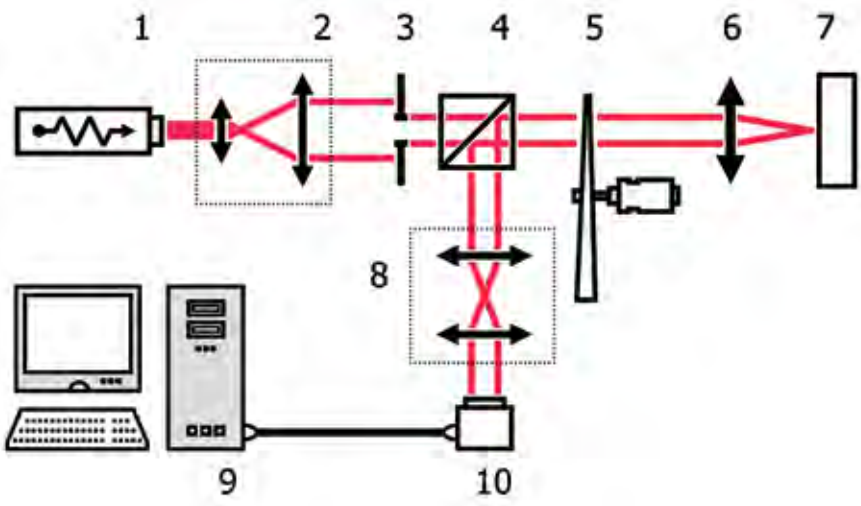


Рис. 2. *Схема экспериментальной установки. 1 - лазер, 2 – коллиматор, 3 –диафрагма, 4 – светоделительный кубик, 5 – сканер, 6 – линза, 7 – стекловолоконная шайба, 8 – объектив, 9 - ПК, 10 – камера*

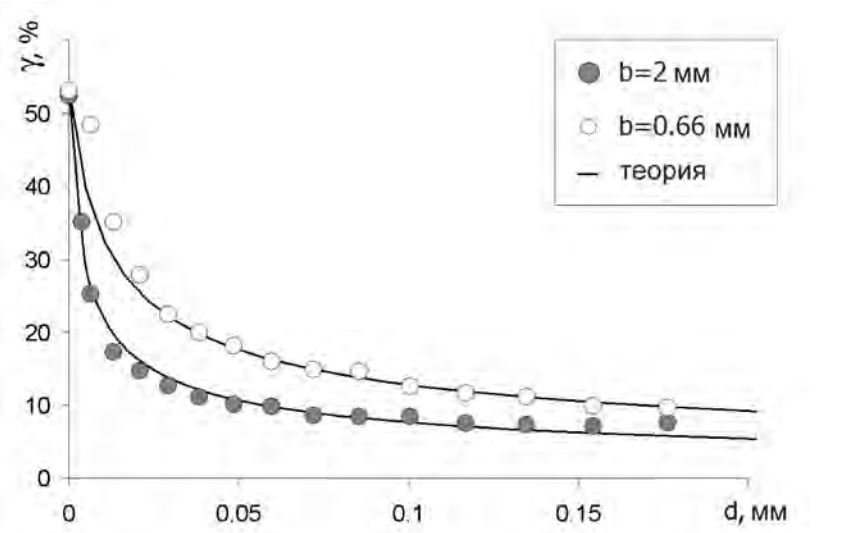


Рис. 3. *Зависимость контраста γ спекл-картины от диаметра окружности сканирования d в сравнении с теоретическими кривыми, b – диаметр пучка зондирующего излучения*

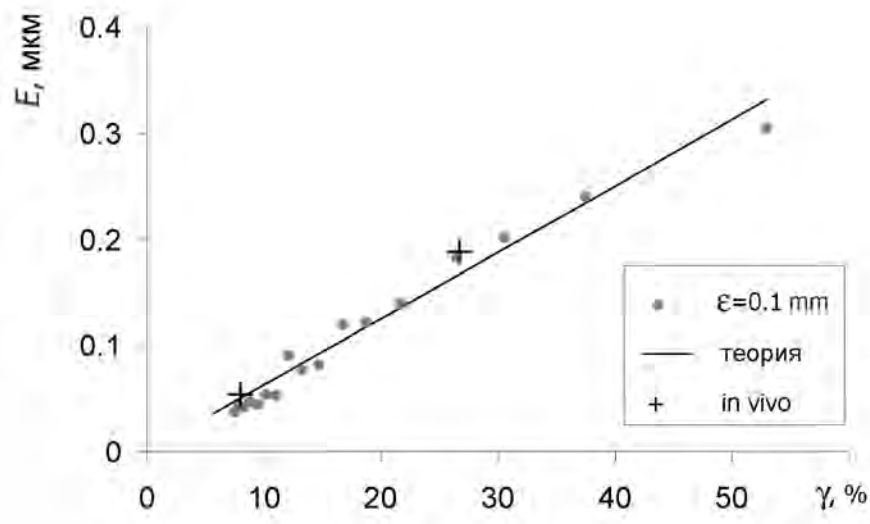


Рис. 4. *Зависимость контраста γ спекл-картины от диаметра окружности сканирования d в сравнении с теоретическими кривыми, b – диаметр пучка зондирующего излучения*

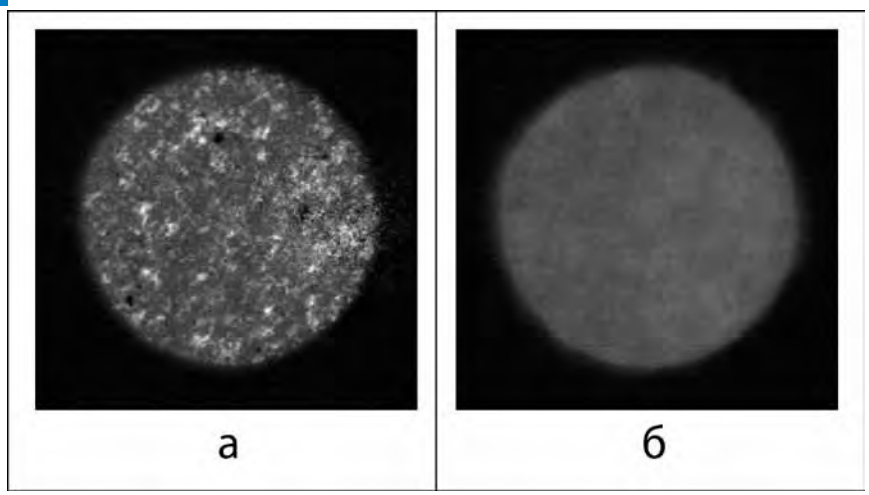


Рис. 5. Эксперимент с живым глазом человека (in vivo). Изображение рассеянного сетчаткой глаза излучения с выключенным а) и с включенным б) сканером [24]

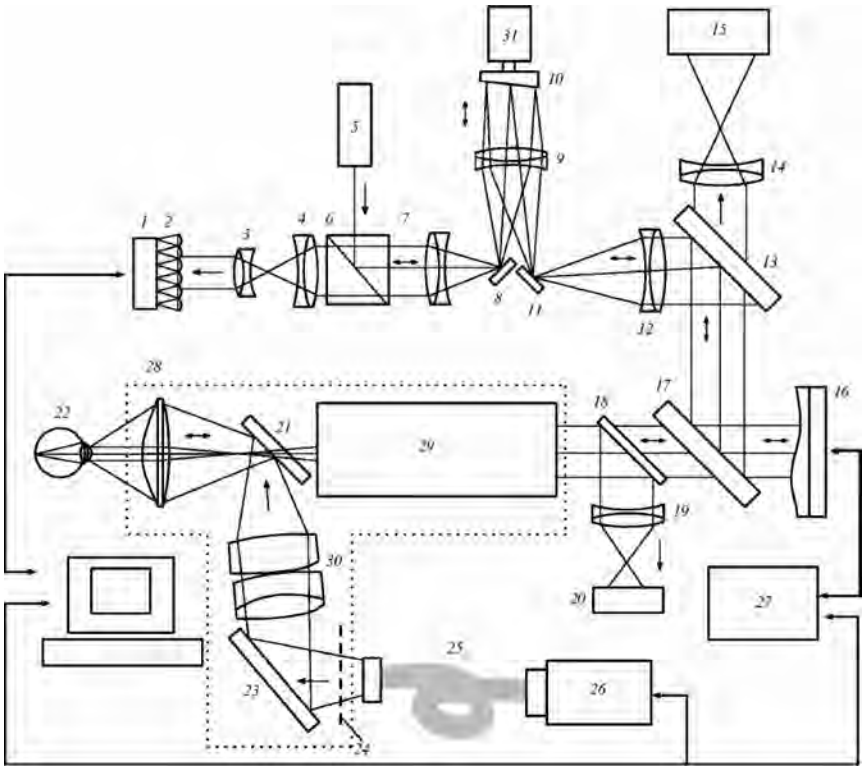


Рис. 6. Схема мультиспектральной фундус-камеры с адаптивной компенсацией аберраций глаза человека: 1,20 – камеры; 2 – линзовый растр; 3,4,7,9,12,14.19 - линзы; 5 – лазер; 6 – делительный кубик; 13,17,18 – светоделительные пластины; 8, 10,11,21,23 – зеркала; 15 – цифровая камера; 16 – адаптивное зеркало; 22 – глаз; 24 – кольцевая диафрагма; 25 – стекловолоконный жгут; 26 – блок осветителя; 27 – блок управления адаптивным зеркалом; 28,30 – объективы; 29 – объективы фундус-камеры; 31 – электромотор

(+) для сравнения с результатами численного расчета.

Адаптивная оптика в фундус-камере

Нами была разработана мультиспектральная фундус-камера (прибор для регистрации изображений глазного дна) с адаптивной компенсацией аберраций глаза человека [26] *(рис. 6)*. К стандартной фундус-камере КФГ-2, выпускаемой серийно Загорским оптико-механическим заводом (АО «ЗОМЗ») был добавлен блок адаптивной системы, позволяющий компенсировать аберрации глаза и регистрировать изображение сетчатки с помощью цифровой высокоразрешающей камеры.

На *рис. 7* приведен пример адаптивной компенсации аберраций глаза [27]. Аберрации регистрировались в течение 10 с, обратная связь была замкнута на третьей секунде. Из представленных зависимостей видно, что процесс адаптивной компенсации занял около 0,5 с. При этом среднеквадратичное фазовое отклонение σ уменьшилось от 0,6 до 0,1 мкм.

Улучшение качества изображения глазного дна при адаптивной компенсации аберраций глаза иллюстрирует *рис. 8*. На нем представлены полученные в зеленом свете две центральные части снимков сетчатки при выключенной и включенной обратной связи (угол зрения 6°).

Как видно из *рис. 7*, адаптивная система не в состоянии полностью компенсировать все аберрации глаза, особенно высокочастотные. Поэтому для дальнейшего улучшения качества изображений глазного дна необходима их математическая обработка. Нами были разработаны оригинальные подходы, учитывающие такие особенности сетчатки, как ее трехмерность и полупрозрачность, и основанные на применении регуляризованного по Тихонову биспектрального вариационного метода восстановления оптических

сигналов. В основе их лежит расширение известной двухмерной задачи деконволюции изображения с использованием точно заданной комплексной аппаратной функции [28] на случай трехмерного полупрозрачного объекта и аппаратной функции, измеренной с заданной ошибкой и, возможно, с неизвестной фазой. При этом мы уделяли значительное внимание как устойчивости метода к высокой степени зашумленности, свойственной изображениям глазного дна, так и возможности разделения по глубине востановленных изображений, что позволяет значительно улучшить диагностические возможности прибора [29].

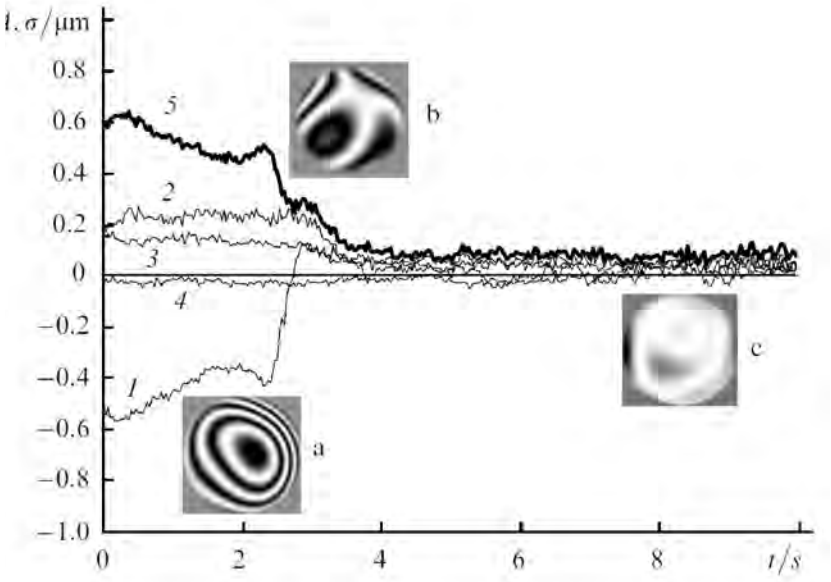


Рис. 7. Зависимость амплитуды аберраций и среднеквадратичного фазового отклонения (5) от времени, а также интерферограммы аберраций, a) до компенсации, b) до компенсации при исключении дефокуса, c) после компенсации

Заключение

В статье рассмотрены несколько особенностей функционирования адаптивной системы в задачах физиологической оптики. Описаны методы подавления спекл-структуры в рассеянном сетчаткой излучении, – основного фактора, затрудняющего измерение и коррекцию аберраций глаза человека. На примере фундус-камеры продемонстрирована работа адаптивной системы в составе офтальмологического прибора нового поколения, используемого в настоящее время для в ФГБУ НИИ Глазных болезней РАМН [30].

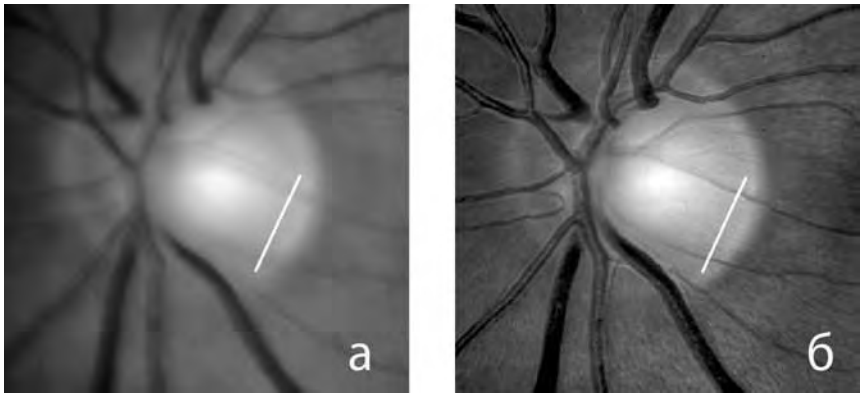


Рис. 8. Изображения оптического диска сетчатки глаза а) при выключенной и б) включенной обратной связи

Литература

1. ***Marsack J.D., Thibos L.N., Applegate R.A.***
Metrics of optical quality derived from wave aberrations predict visual performance, (2004), J. of Vision, V. 4, – PP. 322–328.
2. ***Bille J.F.***
Aberration-Free Refractive Surgery: New Frontiers in Vision (Springer), (2004).
3. ***Artal P., Guirao A.***
Contributions of the cornea and lens to the aberrations of the human eye. Optics Letters, (1998), V. 23,– P. 1713.
4. ***Artal P., Berrio E., Guirao A., Piers P.***
Contribution of the cornea and internalsurfaces to the change of ocular aberrations with age, JOSA A. – 2002. V. – 19, №1. – PP. 137–143.
5. ***Artal P., Marcos S., Navarro R., Williams D.R.***
Odd aberrations and double-pass measurements of retinal image quality J. Opt. Soc. Am. A. – 1995. –V. 12, – PP. 195–201.
6. ***Moreno-Barriuso E., Marcos S., Navarro R., Burns S.A.***
Comparing laser ray tracing, spatially resolved refractometer and Hartmann-Shack sensor to measure the ocular wavefront aberration Optometry and Visual Science. – 2001. V. – 78, PP. 152-156.
7. ***Mrochen M., Kaemmerer M., Mierdel P., Krinke H.-E., Seiler T.***
Principles of Tscherning aberrometry J. Ref Surg. (2000), V. 16 – PP. 570-571.
8. ***Liang J., Grimm B., Goelz S., Bille J.F.***
Objective measurement of wave aberrations of the human eye the use of a Hartmann-Shack wavefront sensor J. Opt.Soc. Am. A. (1994), V. 11 – PP. 1949-1957.
9. ***Liang J., Williams D.R.***
Aberrations and retinal image quality of the normal human eye, J. Opt. Soc. Am. A (1997),V. 14 – PP. 2873-2883.

10. ***Larichev A.V., Ivanov P.V., Iroshnikov N.G., Shmalgausen V.I.***
Measurement of eye aberrations in a speckle field, Quantum Electronics (2001), V. 31 – P. 1108.
11. ***Hofer H., Artal P., Singer B., Aragón J. L., Williams D.R.***
Dynamics of the eyes wave aberration, J. Opt. Soc. Am. A (2001). – V. 18. – P. 497.
12. ***Françon M.***
La granularité laser (spekle) et ses applications en optique (Paris: Masson, 1978).
13. ***Williams D.R. et al.***
Rapid automatic measurement of the eye's wave aberration, Patent Application Publication Pub. No.: US2003/0086063 A1, (2003).
14. ***Fernandez E.J., Iglesias I., Artal P.***
Closed-loop adaptive optics in the human eye, Opt. Lett., (2001). – V. 26. – P. 746.
15. ***Larichev A., Irochnikov N., Ivanov P., Kudryashov A.***
Deconvolution of color retinal images with wavefront sensing, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., (2001), V. 4251. – P. 102.
16. ***Larichev A.V., Iaitskova N.A., Shmalhausen V.I.***
Field of view widening in non-astronomical adaptive systems, in Adaptive Optics for Industry and Medicine, Gordon D. Love ed., proc. the 2nd International Workshop on Adaptive Optics for Industry and Medicine, Durhum, Ingland (1999). – PP. 272–277.
17. ***Larichev A.V., Otten J.J., Irochnikov N.G., Soliz P., Erry G.R.G., Panchenko V.Y.***
Anisoplanatic Effects in Human Eye Retinal Imaging, Optical Memory and Neural Networks, (2006). – V. 15, N 1. – PP. 35–44.
18. ***Curcio C.A., Sloan K.R., Kalina R.E., Hendrickson A.E.***
Human photoreceptor topography, Journal of Comparative Neurology (1992). – V. 292. – PP. 497–523.
19. ***Norren D.V., Tiemeijer L.F.***
Spectral reflectance of the human eye, Vision Res. (1986). – V. 26. – P. 313.
20. ***Marcos S., Burns S.A., Ji Chang He.***
Model for cone directionality reflectometric measurements based on scattering, J. Opt. Soc. Am. A (1998). – V. 15. – P. 2012.
21. ***Marcos S., Burns S.A.***
Cone spacing and waveguide properties from cone directionality measurements, J. Opt. Soc. Am. A (1999). – V. 16. – P. 995.
22. ***Stiles W.S., Crawford B.H.***
The luminous efficiency of rays entering the eye pupil at different points, Proc. R. Soc. London, Ser. B (1933). – V. 112. – P. 428.
23. ***Porter J.***
Adaptive Optics for Vision Science: Principles, Practices, Design and Applications, (Wiley, Hoboken, NJ, 2006).
24. ***Goncharov A.S., Larichev A.V.***
Speckle Structure of a Light Field Scattered by Human Eye Retina, Laser Physics, (2007). – V. 17, N 9. – PP. 1157–1165.
25. ***Goodman J.W.***
Speckle Phenomena: Theory and Applications (Roberts & Co Publishers, 2006).
26. ***Larichev A., Ivanov P., Irochnikov I., Shmalhauzen V., Otten L.J.***
Adaptive system for eye-fundus imaging, Quantum Electronics, (2002) 32, N 10.
27. ***Larichev A.V., Otten J.J., Irochnikov N.G., Soliz, P., Erry G.R.G., Panchenko V.Y.***
Anisoplanatic effects in human eye retinal imaging. Optical Memory and Neural Networks (Information Optics), (2006). – V. 15(1). – PP. 35–44.
28. ***Денисов А.М.***
Введение в теорию обратных задач. М.: Изд-во Моск. Ун-та. – 1994. – С. 208
29. ***Iroshnikov N., Larichev A., Potyagalova A., Razgulin A.***
Tikhonov-regularized bispectral variational method for optical signal reconstruction / // Computational Mathematics and Modeling. – 2013. – V. 24, N. 4. – PP. 505–516.
30. ***Большунов А., Ирошников Н., Каталевская Е., Ларичев А.***
Адаптивная оптика и ее практическое применение в диагностике заболеваний глазного дна. Вопросы лазерной офтальмологии, под ред. проф. А.В. Большунова / – Апрель. – Москва. – 2013. – С. 316.

English

Measure and Correction of Aberrations for Physiological Optics*

Aleksey S. Goncharov –
PhD, Researcher,
Lomonosov Moscow
State University
1, Leninskie Gory,
Moscow, 119991, Russia
e-mail: goncharov@bk.ru

Nikita G. Iroshnikov –
PhD, Assistant Professor,
Lomonosov Moscow
State University
1, Leninskie Gory,
Moscow, 119991, Russia
e-mail: matv@phys.msu.ru

Andrey V. Larichev –
PhD, Assistant Professor,
Lomonosov Moscow State,
University, Institute on Laser and
Information Technologies (ILIT RAS),
1, Svyatoozerskaya St. Shatura,
Moscow Region, 140700, Russia
e-mail: larichev@optics.ru

Abstract

This article describes several factors influencing the performance of ophthalmic diagnostic systems with adaptive optics compensation of human eye aberration. Particular attention is paid for speckle modulation and temporal behavior of aberrations. The implementation of fundus camera with adaptive optics and an original method for postprocessing of retina images are described.

Keywords: light scattering, retina, aberrations, speckles, wavefront, anisoplanatism.

* *The work was financially supported by RFBR (projects № 13-02-12219, 12-02-00677-a)*

References

1. ***Marsack J.D., Thibos L.N., Applegate R.A.***
Metrics of optical quality derived from wave aberrations predict visual performance, (2004), J. of Vision, V. 4. – PP. 322–328.
2. ***Bille J.F.***
Aberration-Free Refractive Surgery: New Frontiers in Vision (Springer), (2004).
3. ***Artal P., Guirao A.***
Contributions of the cornea and lens to the aberrations of the human eye. Optics Letters, (1998). – V. 23. – P. 1713.
4. ***Artal P., Berrio E., Guirao A., Piers P.***
Contribution of the cornea and internalsurfaces to the change of ocular aberrations with age, JOSA A. – 2002. – V. 19, N 1. – PP. 137–143.
5. ***Artal P., Marcos S., Navarro R., Williams D.R.***
Odd aberrations and double-pass measurements of retinal image quality J. Opt. Soc. Am. A. – 1995. – V. 12. – PP. 195–201.
6. ***Moreno-Barriuso E., Marcos S., Navarro R., Burns S.A.***
Comparing laser ray tracing, spatially resolved refractometer and Hartmann-Shack sensor to measure the ocular wavefront aberration Optometry and Visual Science. – 2001. – V. 78. – PP. 152-156.
7. ***Mrochen M., Kaemmerer M., Mierdel P., Krinke H.-E., Seiler T.***
Principles of Tscherning aberrometry J. Ref Surg. (2000). – V. 16. – PP. 570-571.
8. ***Liang J., Grimm B., Goelz S., Bille J.F.***
Objective measurement of wave aberrations of the human eye the use of a Hartmann-Shack wavefront sensor J. Opt.Soc. Am. A. (1994). – V. 11. – PP. 1949-1957.
9. ***Liang J., Williams D.R.***
Aberrations and retinal image quality of the normal human eye, J. Opt. Soc. Am. A (1997). – V. 14. – PP. 2873-2883.
10. ***Larichev A.V., Ivanov P.V., Iroshnikov N.G., Shmalgausen V.I.***
Measurement of eye aberrations in a speckle field, Quantum Electronics (2001). – V. 31. – P. 1108.
11. ***Hofer H., Artal P., Singer B., Aragón J. L., Williams D.R.***
Dynamics of the eyes wave aberration, J. Opt. Soc. Am. A (2001). – V. 18 – P. 497.
12. ***Françon M.***
La granularité laser (spekle) et ses applications en optique (Paris: Masson, 1978).
13. ***Williams D.R. et al.***
Rapid automatic measurement of the eye's wave aberration, Patent Application Publication Pub. No.: US2003/0086063 A1, (2003). –
14. ***Fernandez E.J., Iglesias I., Artal P.***
Closed-loop adaptive optics in the human eye, Opt. Lett., (2001). – V. 26, – P. 746.
15. ***Larichev A., Irochnikov N., Ivanov P., Kudryashov A.***
Deconvolution of color retinal images with wavefront sensing, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., (2001). – V. 4251. – P. 102.
16. ***Larichev A.V., Iaitskova N.A., Shmalhausen V.I.***
Field of view widening in non-astronomical adaptive systems, in Adaptive Optics for Industry and Medicine, Gordon D. Love ed., proc. the 2nd International Workshop on Adaptive Optics for Industry and Medicine, Durhum, Ingland (1999). – PP. 272–277.
17. ***Larichev A.V., Otten J.J., Irochnikov N.G., Soliz P., Erry G.R.G., Panchenko V.Y.***
Anisoplanatic Effects in Human Eye Retinal Imaging, Optical Memory and Neural Networks, (2006) V. 15. – N1. – PP. 35–44.
18. ***Curcio C.A., Sloan K.R., Kalina R.E., Hendrickson A.E.***
Human photoreceptor topography, Journal of Comparative Neurology (1992). – V. 292. – PP. 497–523.
19. ***Norren D.V., Tiemeijer L.F.***
Spectral reflectance of the human eye, Vision Res. (1986). – V. 26. – P. 313.
20. ***Marcos S., Burns S.A., Ji Chang He.***
Model for cone directionality reflectometric measurements based on scattering, J. Opt. Soc. Am. A (1998). – V. 15. – P. 2012.
21. ***Marcos S., Burns S.A.***
Cone spacing and waveguide properties from cone directionality measurements, J. Opt. Soc. Am. A (1999). – V. 15-16. – P. 995.
22. ***Stiles W.S., Crawford B.H.***
The luminous efficiency of rays entering the eye pupil at different points, Proc. R. Soc. London, Ser. B (1933). – V. 112. – P. 428.
23. ***Porter J.***
Adaptive Optics for Vision Science: Principles, Practices, Design and Applications, (Wiley, Hoboken, NJ, 2006).
24. ***Goncharov A.S., Larichev A.V.***
Speckle Structure of a Light Field Scattered by Human Eye Retina, Laser Physics, (2007). – V. 17. – N9. –PP.1157–1165.
25. ***Goodman J.W.***
Speckle Phenomena: Theory and Applications (Roberts & Co Publishers, 2006).
26. ***Larichev A., Ivanov P., Irochnikov I., Shmalhauzen V., Otten L.J.***
Adaptive system for eye-fundus imaging, Quantum Electronics, (2002). – V. 32. – N10.
27. ***Larichev A.V., Otten J.J., Irochnikov N.G., Soliz, P., Erry G.R.G., Panchenko V.Y.***
Anisoplanatic effects in human eye retinal imaging. Optical Memory and Neural Networks (Information Optics), (2006). – V. 15(1). – PP. 35–44.
28. ***Denisov A.M.***
Introduction to the theory of Inverse Problems, Moscow, Moscow University Press, 1994.
29. ***Iroshnikov N., Larichev A., Potyagalova A., Razgulin A.***
Tikhonov-regularized bispectral variational method for optical signal reconstruction / // Computational Mathematics and Modeling. – 2013. – V. 24. –N. 4. – PP. 505–516.
30. ***Bolshunov A. , Iroshnikov N., Katalevskaya E., Larichev A.***
Adaptive optics and its application for diagnostics of fundus diseases, Voprosy lasernoy oftalmologii, edit. A.V.Bolshunov / — April Moscow, 2013. – P. 316

Лазерная самоорганизация структур из наночастиц в полимерных, пористых и коллоидных системах*

Баграташвили В.Н., Рыбалтовский А.О., Минаев Н.В., Юсупов В.И., Цыпина С.И.

В статье обобщен цикл наших исследований процессов формирования различного типа структур из наночастиц в полимерных, пористых и коллоидных материалах, основанных на эффектах самосборки и самоорганизации в поле лазерного излучения. Синтезированы различного типа структуры из наночастиц металлов (золота и серебра) в полимерах и пористых стеклах: периодические структуры микронного и субмиллиметрового масштаба, слоистые структуры из наночастиц с необычно малым периодом (около 90 нм), филаментные и кольцевые структуры из наночастиц. Рассмотрены эффекты лазерноиндуцированной самоорганизации с участием наночастиц в наноколлоидах: формирование коллоидных филаментов, сборка наночастиц на поверхности микропузырька. Обсуждаются возможные механизмы эффектов лазерноиндуцированной самоорганизации структур из наночастиц в полимерных, пористых и коллоидных системах.

Ключевые слова: наночастицы, микроструктуры, полимеры, лазерное излучение, самосборка, самоорганизация.

* *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 04-02-16440, 07-02-12124, 09-02-13539, 11-02-12041, 12-02-00392, 12-02-00914, 13-05-12038, 13-03-12011 , 13-02-12057)*

Введение

В основе этой статьи лежит цикл наших исследований [1–23] процессов лазерного формирования различного типа структур в оптических полимерных, пористых и коллоидных материалах, проведенных в рамках ряда проектов, поддержанных РФФИ. Основной подход к созданию таких структур базируется на следующей последовательности процессов: импрегнация (в первую очередь, с использованием сверхкритических флюидов [1–9]) материалов прекурсорами металлов; лазерное разложение прекурсоров и последующая самосборка, вызванная высокой реакционной способностью и высокой подвижностью образующихся атомов; самоорганизация наночастиц в поле лазерного излучения в определенного типа объемные структуры из наночастиц в материале. Ниже мы рассмотрим процессы формирования различного типа структур из наночастиц металлов (золота и серебра) в полимерах и пористых стеклах: периодические структуры микронного и субмиллиметрового масштаба, слоистые нано-структуры из наночастиц, филаментные и кольцевые структуры из наночастиц. Будут также рассмотрены эффекты лазерноиндуцированной самоорганизации с участием наночастиц в наноколлоидах.

Лазерное формирование периодических микроструктур из наночастиц

Рассмотрим процесс лазерного формирования периодических

БАГРАТАШВИЛИ Виктор Николаевич
профессор, доктор физико-математических наук, заведующий отделом Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

РЫБАЛТОВСКИЙ Алексей Ольгердович
кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ядерной физики МГУ имени М.В. Ломоносова.

МИНАЕВ Никита Владимирович
младший научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

ЮСУПОВ Владимир Исаакович
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Тихоокеанского Океанологического института РАН и Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

ЦЫПИНА Светлана Ивановна
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

структур в матрице оптического полимера – олигоуретанметакрилата (ОУМ) [11]. Для создания в матрице сшитого ОУМ контрастных периодических структур из наночастиц серебра реализована следующая трехстадийная схема :

- Стадия I *(активация)* – сверкритическая флюидная (СКФ) импрегнация пластин ОУМ прекурсорами металлов;
- Стадия II *(экспонирование)* – лазероиндуцированное разложение прекурсоров в матрице ОУМ с последующим образованием наночастиц металлов;
- Стадия III *(очистка)* – СКФ экстракция из матрицы ОУМ молекул прекурсора и продуктов их фоторазложения.

Лазероиндуцированное разложение Ag(hfac) в образце ОУМ с последующим образованием наночастиц Ag наглядно продемонстрировано на *рис. 1, 2* и *3*. Пластина ОУМ импрегнированного молекулами Ag(hfac) была облучена третьей гармоникой Nd:YAG лазера ($\lambda_{лаз}$=355 нм) через маску с круглым отверстием диаметром 3 мм. В облученной зоне полимера появляется коричневое пятно, а в спектрах поглощения проявляется сильная наведенная полоса с максимумом вблизи 430 нм. Эта полоса поглощения соответствует плазмонному резонансу наночастиц Ag размером 4–5 нм [23]. Изображения импрегнированных образцов, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии *(рис. 2а)*, а также дифрактограммы *(рис. 2б)*, подтверждают наличие в них большого количества мелких нанокристаллов серебра. При этом максимальная концентрация наночастиц серебра достигается на глубине 1,5 мкм от поверхности полимерной пластины.

Рис. 3а демонстрирует микрофотографию периодической структуры субмиллиметрового разрешения, сформированной излучением с $\lambda_{лаз}$=355 нм через периодическую маску в образце ОУМ, импрегнированном прекурсором серебра. Видно периодическое

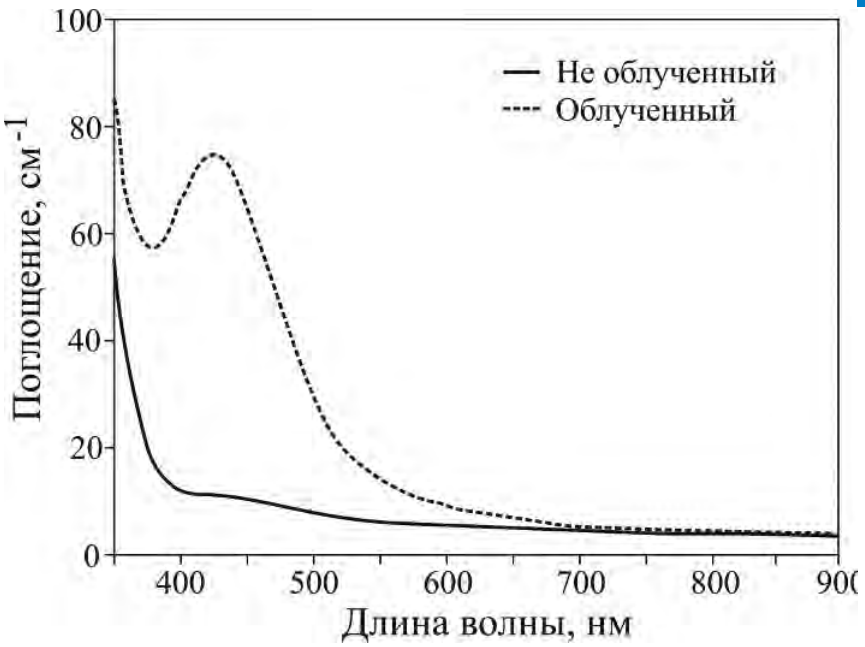


Рис. 1. *Спектры поглощения импрегнированного молекулами Ag(hfac) образца ОУМ, полученные для облученной и необлученной зон образца*

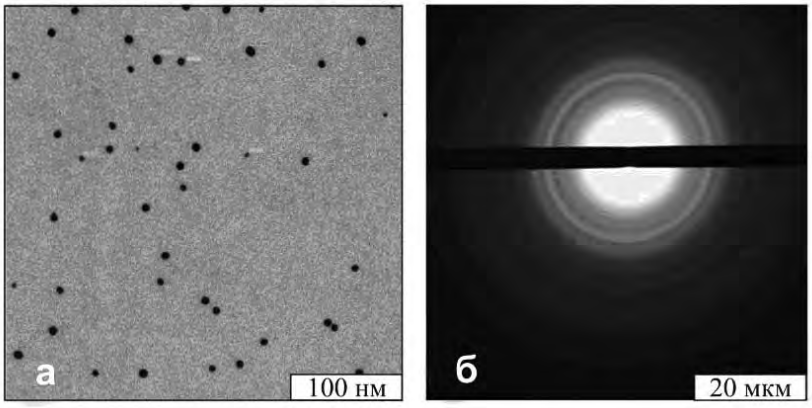


Рис. 2. *a) ПЭМ фотография и b) дифрактограмма УФ облученного образца ОУМ, импрегнированного Ag(fod)*

чередование темных и светлых полос, за которые отвечают соответственно зоны с наночастицами серебра и без них.

Предложенный подход может быть использован для реализации процесса записи объемных структур из наночастиц субмикронного разрешения (вариант лазерной микростереолитографии) с использованием фемтосекундных лазерных импульсов в различных нанопористых и полимерных материалах.

Лазерная самоорганизация кольцевых структур из наночастиц

Наши исследования [10, 11, 14, 17, 19, 21, 22] показали, что лазерное облучение оптических материалов, пропитанных прекурсорами металлов, может вызывать эффекты самоорганизации наночастиц

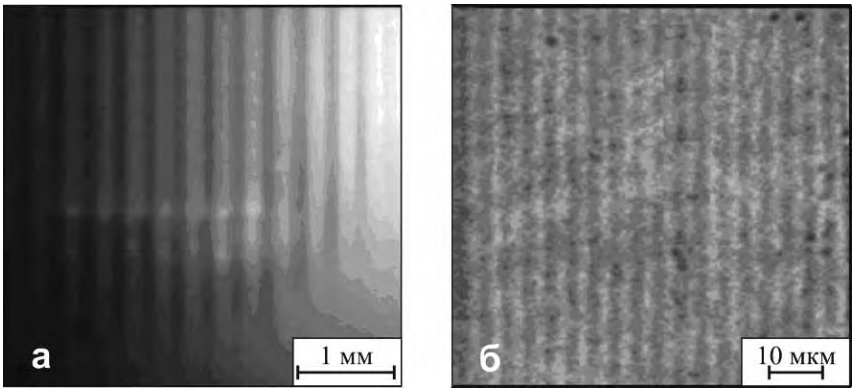


Рис. 3. Микрофотографии периодических структур из наночастиц Ag, записанных а) излучением Nd:YAG лазера с помощью маски с шагом 300 мкм и б) излучением Kr^+ лазера в интерференционной схеме, шаг~4 мкм. Длительность лазерного облучения 10 мин

Рис. 4. Микрофотографии пленки ПЭМА с введенным прекурсором серебра (10мг/1мл), при различных длительностях лазерного облучения t: а) t=0; б) t=1 мин; в) t=10 мин $I_{лаз}$=20 Вт/см²

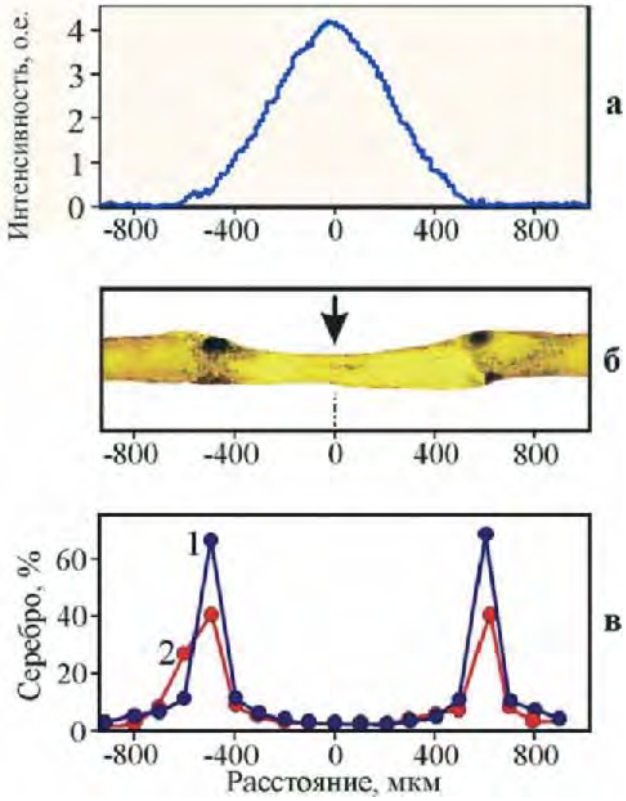


Рис. 5. а) Распределение интенсивности лазерного излучения на поверхности пленки, б) Микрофотография поперечного среза образца пленки ПЭМА с введенным прекурсором серебра с кольцевой структурой, сформированной после 20 мин лазерного облучения, в) Полученные методом рентгеновского микроанализа профили содержания серебра в приповерхностном слое пленки после 20 мин лазерного облучения: кривая 1 – со стороны воздействия излучения, кривая 2 – с противоположной стороны. $\lambda_{лаз}$=532 нм, $I_{лаз}$=20 Вт/см²

(получаемых в результате восстановления атомов и их самосборки) в различного типа структуры. На *рис. 4* приведены микрофотографии, полученные после лазерного облучения пленок полиэтилметакрилата (ПЭМА), пропитанных прекурсором Ag(hfac)COD, при различных временах экспозиции. По мере лазерного облучения происходит сначала затемнение пленки в области лазерного пятна *(рис. 4б)*, при дальнейшем лазерном облучении (t>1 мин) видно отчетливое формирование кольцевой структуры, а в центре лазерного пятна происходит просветление пленки (*рис. 4в)*.

В процессе лазерного облучения происходит разложение прекурсора в матрице пленки (за времена от десятков до сотен секунд) и самосборка наночастиц Ag. В результате облучения пленка *(рис. 5)* вблизи оптической оси лазерного луча становится заметно тоньше, и поверхность пленки (особенно со стороны лазерного облучения) превращается из плоской в менискообразную.

За наблюдаемое лазерное формирование структур из наночастиц серебра в пленках ПЭМА, импрегнированных прекурсором серебра Ag(hfac)COD, отвечает определенная последовательность физико-химических процессов [21, 22]. Фотооблучение прекурсоров в полимерной матрице вызывает их фоторазложение и восстановление атомов Ag. Вслед за первоначальной стадией фоторазложения прекурсора следует процесс самосборки наночастиц Ag из восстановленных атомов [25]. Наночастицы Ag с сильным плазмонным поглощением служат, по существу, точечными источниками тепла [21].

Быстрый рост температуры, прямо наблюдаемый нами в эксперименте *(рис. 6)*, увеличивает скорость фоторазложения прекурсора. В результате процесс из чисто фотохимического превращается в фототермохимический, имеющий лавинообразный характер.

Наблюдаемый эффект лазерноиндуцированного образования кольцевых структур из наночастиц Ag, полученных при лазерном нагреве полимера, может быть объяснен механизмом термокапиллярной конвекции *(эффект Марангони)* [26]. Упрощенная схема такого процесса формирования кольцевых структур с наночастицами Ag в полимерной пленке с Ag(hfac)COD показана на следующем *рис. 7*. Здесь первый рисунок изображает начальный момент облучения пленки, второй – момент образования наночастиц, а третий – демонстрирует развитие процесса термокапиллярной конвекции и образование кольцевой структуры на лицевой и обратной поверхности пленки.

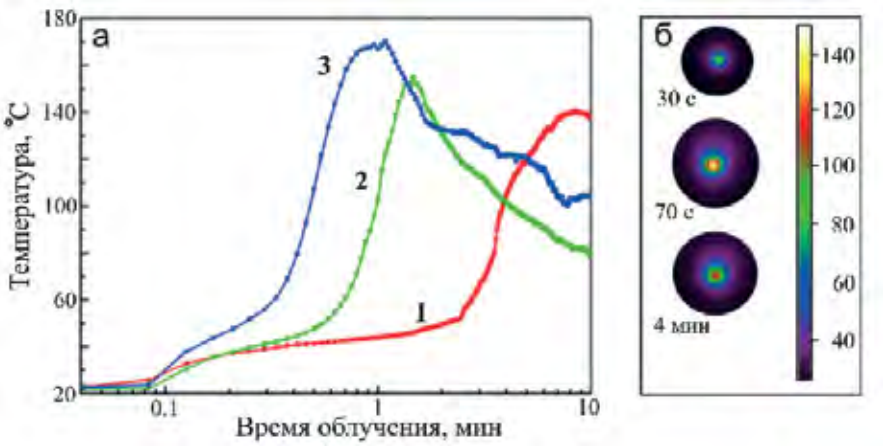


Рис. 6. Динамика изменения температуры в центре лазерного пятна при лазерном облучении образца: а) 1–$I_{лаз}$=10 Вт/см²; 2–$I_{лаз}$=15 Вт/см²; 3–$I_{лаз}$=20 Вт/см²
б) Температурные поля на поверхности пленки в облучаемой области для разных времен облучения при $I_{лаз}$=20 Вт/см²

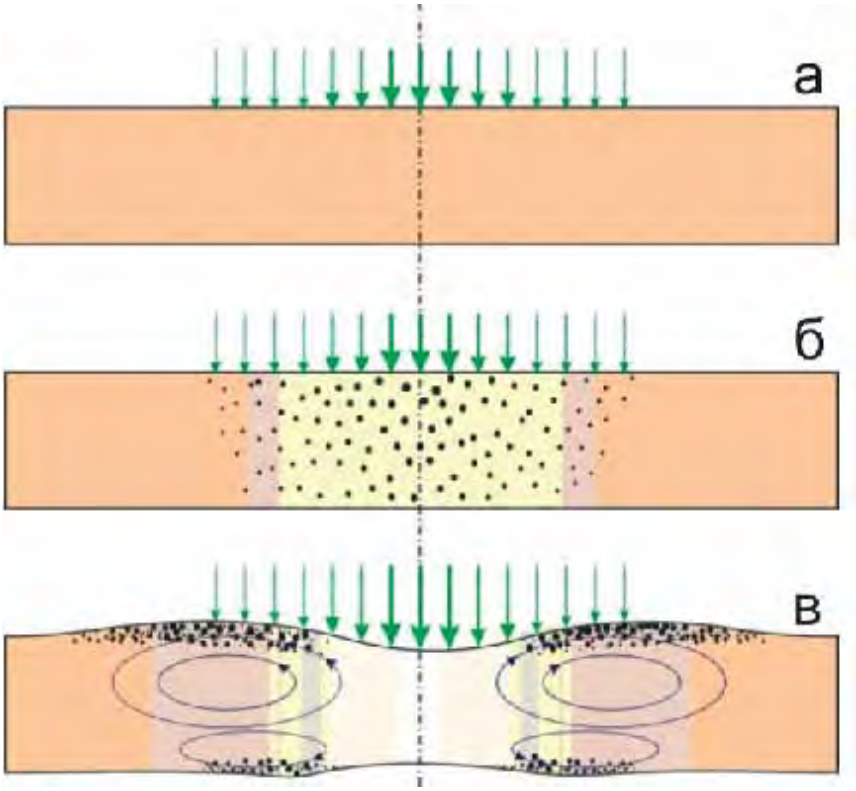


Рис. 7. Схематическое представление модели процесса лазероиндуцированного формирования кольцевых структур в пленке ПЭМА с введенным Ag(hfac)COD. Прямые стрелки и их толщина указывают направление и интенсивность лазерного излучении соответственно

Лазерная самоорганизация слоистых структур из наночастиц серебра

В этом разделе мы покажем, что лазерный фотолиз прекурсоров серебра, введенных в полимерную пленку, может приводить к образованию наночастиц серебра размером 5–10 нм и их сборке в периодические слоистые структуры, располагающиеся горизонтально поверхности пленки и имеющие необычно малый период (90–180 нм).

Методом сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации [1–9] в пленки фторакрилового полимера (ФАП) вводился прекурсор Ag(hfac)COD, что вызывало появление в спектре поглощения пленки полосы на 315 нм, связанной с $\pi \rightarrow \pi^*$ внутрилигандным переходом в группе *hfac*. Лазерное облучение пленки ФАП с введенным прекурсором вызывает ослабление полосы на 315 нм и появление полос поглощения вблизи 460 нм, обусловленных плазмоными резонансами наночастиц Ag различных размеров и форм [25]. Для восстановления атомов Ag (и последующей самосборки наночастиц) использовали также УФ фотолиз прекурсора излучением ртутной лампы или его терморазложение. Функция распределения частиц Ag по размерам (полученная методом цифрового анализа ТЕМ изображений) отличается для различных способов получения наночастиц Ag *(рис. 8)*. ТЕМ изображение, представленное на *рис. 8а*, наглядно демонстрирует существование периодической наноструктуры из наночастиц Ag в случае лазерного облучения. Такая структура формируется горизонтально, параллельно поверхности пленки, а ее контраст уменьшается с глубиной *(рис. 8б)*. По крайней мере, 5–6 периодических

слоев Ag наночастиц с примерно одинаковым периодом (90 нм) хорошо видны на *рис. 8а* и *рис. 8б*. Существенно, что при облучении ртутной лампой или термической обработке наночастицы Ag также образуются, однако периодическая слоистая структура в пленке в этих случаях отсутствует.

Наши ТЕМ и спектроскопические исследования, показали, что параметры полученных наноструктур в пленках ФАП зависят от количества введенного прекурсора и дозы лазерного облучения. При уменьшении дозы лазерного облучения с 200 до 40 Дж/см^2 концентрация образуемых наночастиц Ag уменьшается, а период структуры возрастает до 180 нм). При увеличении лазерной дозы концентрация генерируемых частиц Ag растет, но периодическая слоистая структура становится визуально менее выраженной, и, наконец, практически исчезает. Для более детального изучения слоистых периодических структур из наночастиц Ag, в [10] был использован метод вейвлет-анализа [27, 28].

Рис. 9 показывает вейвлетограмму для одного из ПЭМ изображений с периодической структуры из наночастиц Ag. Такой анализ показал существование даже более мелких периодических слоистых наноструктур из наночастиц Ag, чем наблюдаемых (~90 нм) в ПЭМ изображениях *(рис. 8а и 8б)*.

Что же касается механизма наблюдаемого эффекта формирования короткопериодных структур из наночастиц с необычно малым периодом, то отметим, что они формируются только под действием когерентного (лазерного) излучения. Это означает, что, скорее всего, они связаны с интерференционными эффектами и образованием стоячих волн в облучаемой пленке с изменяемым во времени показателем преломления. Один из возможных механизмов такого процесса, основанный на генерации дефектно-деформационных гармоник в среде, рассмотрен в [29].

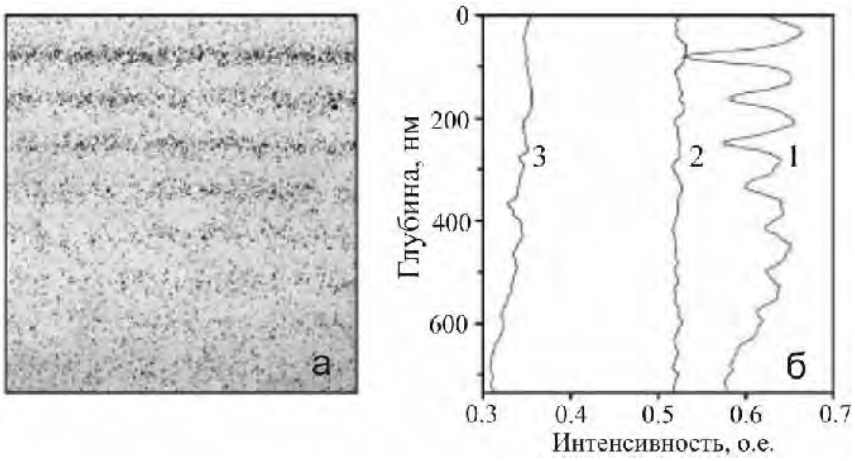


Рис. 8. а) ПЭМ изображения слоистых структур в ФАП пленках, полученные после лазерного облучения, б) профили ПЭМ изображение, полученных в различных случаях: 1) при лазерном облучении, 2) при УФ облучении ртутной лампой, 3) при термообработке

Лазерная самоорганизация филаментных структур из наночастиц

В работах [17, 19] нами получены и исследованы процессы формирования филаментных структур из наночастиц серебра и золота под воздействием непрерывного лазерного излучения в двух разных типах прозрачных сред (полимерные матрицы ОУМ и пористые стёкла *Vycor*), которые предварительно были легированы молекулами соответствующих прекурсоров. В качестве источников облучения использовались твердотельные лазеры с $\lambda_{лаз}$=405, 473 и 532 нм, мощность которых варьировалась от 5 до 100 мВт. *Рис. 10* демонстрирует микрофотографии полученных филаментных структур в матрицах ОУМ (с длиной отдельных филаментов до 5 мм и толщиной 5–90 мкм) из наночастиц золота (при пропитке образцов ОУМ молекулами прекурсора $H[AuCl_4]$), и наночастиц серебра (при пропитке образцов ОУМ молекулами прекурсора $AgNO_3$).

Исследования процессов формирования филаментных структур проводились с помощью методов абсорбционной спектроскопии *(рис. 11)*, оптической *(рис. 10)* и электронной *(рис. 12)* микроскопии. Было обнаружено, что образование наночастиц и филаментных структур из них в облученной зоне образца может продолжаться в течение достаточно длительного времени после окончания лазерного воздействия. Кроме того, могут образовываться наночастицы (в данном случае, Au) в виде призм и пирамид *(рис. 12)*, размеры которых могут варьироваться от десяти нанометров в средней части филамента до сотен нанометров в виде упорядоченных кристаллов металла, которые формируются вблизи облучаемой поверхности полимерного образца. Установлено, что размеры филамента (его длина) зависят от дозы и, в большей степени, от мощности лазерного излучения. Использование лазерного излучения с

$\lambda_{лаз}$=405 нм приводит, как правило, к появлению более коротких по длине филаментов из наночастиц Au, чем в образцах, облученных лазером с $\lambda_{лаз}$=473 нм. Уменьшение длины распространения филамента связывается с ростом величины поглощения лазерного излучения, которое обусловлено длинноволновым крылом полосы поглощения молекул прекурсора в этой области.

Обнаружено также, что с помощью предварительной фокусировки лазерного излучения на поверхность образца можно получить одиночные филаменты *(рис. 13)*, длина которых может достигать 5 мм.

Механизм формирования филаментов из наночастиц в целом связан с фотолизом молекул прекурсора, попадающих в зону лазерного облучения, с выделением атомов и их самосборкой в более крупные кластеры или наночастицы [19]. При этом сам процесс сборки частиц в филаменты упорядочивается за счет эффекта фокусировки лазерного излучения на возникающих микролинзах из частиц металла, которые являются определенными «затравками» для каналирования излучения в нанокомпозитной среде с возросшим показателем преломления. Для анализа полученных результатов в [19] использовалась модель, согласно которой на одну из граней прямоугольного образца, насыщенного прекурсором наночастиц, падало сфокусированное лазерное излучение с различными параметрами перетяжки и угла расхождения. Рассматривалось распространение большого количества фотонов, траектории движения которых определялись начальными условиями и локальными градиентами показателя преломления.

Предполагалось, что плотность наночастиц в каждой точке образца пропорциональна времени воздействия и локальной интенсивности лазерного излучения, а изменение локального показателя преломления в образце пропорционально обра-

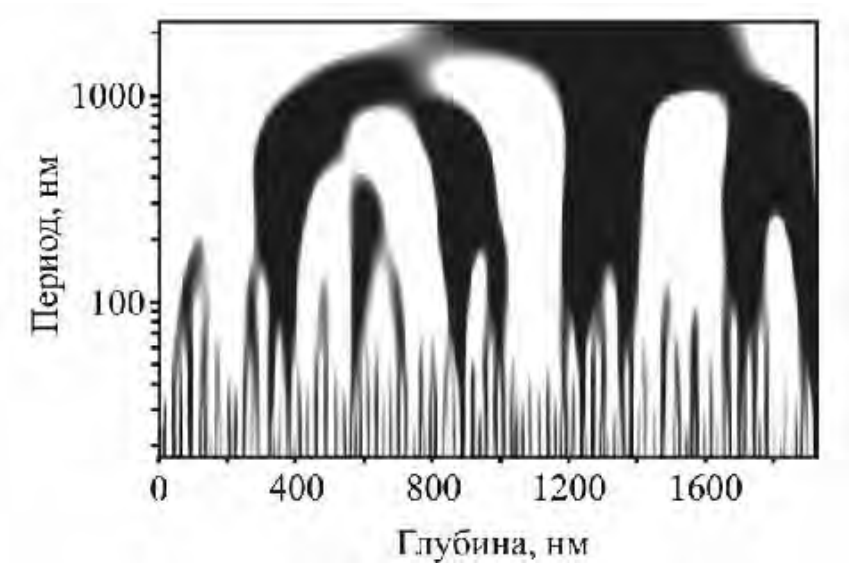


Рис. 9. Вейвлетограммы ПЭМ изображений, представленных на рис. 8

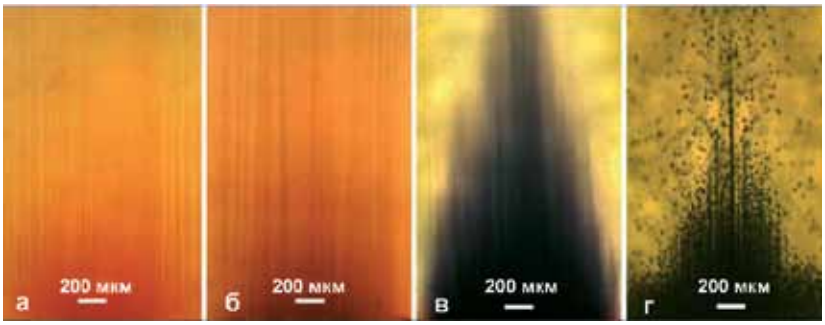


Рис. 10. Микрофотографии импрегнированных образцов а) ОУМ (Ag(hfac)COD), б) ОУМ ($AgNO_3$), в) ОУМ(H[$AuCl_4$]), г) Vycor (H[AuCl4]), полученные при воздействии несфокусированного лазерного излучения ($\lambda_{лаз}$=473 нм, $I_{лаз}$=45 мВт) сразу после завершения облучения

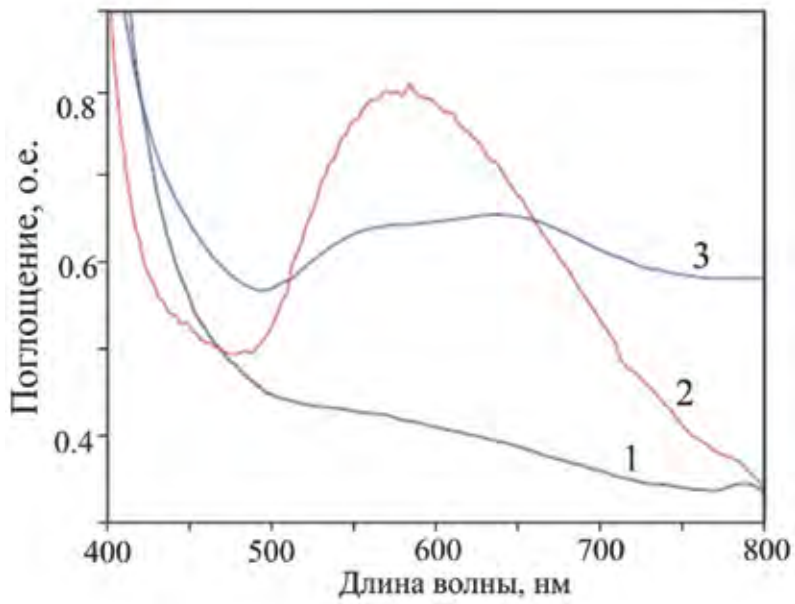


Рис. 11. Спектры поглощения образца ОУМ, импрегнированного молекулами H[$AuCl_4$]. Кривая 1 – спектр необлученного образца; кривые 2 и 3 – спектры поглощения облученного образца соответственно в центральной и периферийной областях диффузного следа от наночастиц Au

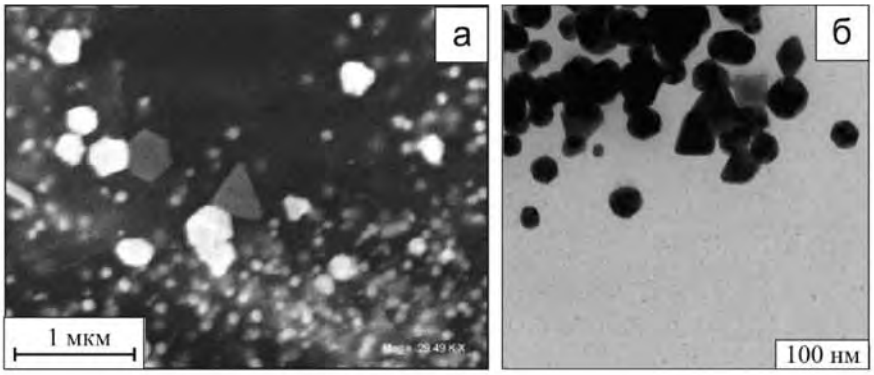


Рис. 12. а) – СЭМ-изображение торцевой области образца ОУМ, импрегнированного молекулами $H[AuCl_4]$, после облучения лазером с $\lambda_{лаз}$=473 нм в течение 30 секунд ($I_{лаз}$=45 мВт); б) Фотография с ПЭМ, полученная для поперечного сечения профиля распределения НЧ Au (поперечного сечения филамента) в средней части образца

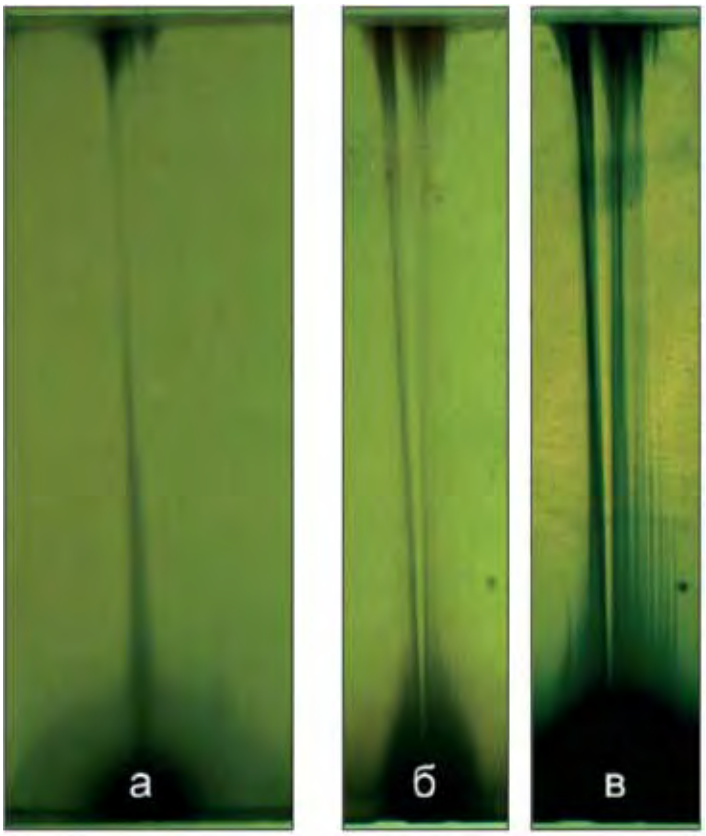


Рис. 13. Фотографии образца стекла Vycor с молекулами $H[AuCl_4]$ после облучения лазером $\lambda_{изл}$=532 нм; а) $I_{лаз}$=75 мВт через линзу в течение 6,5 минут: сразу после облучения; б) $I_{лаз}$=100 мВт в течение 5 минут, сразу после облучения; в) то же самое, но через сутки после облучения

зованной плотности наночастиц. Из *рис. 13б* видно, что при большом размере перетяжки (100 мкм) в образце возникает большое количество тонких нитей с повышенной плотностью образованных наночастиц *(рис. 13в)*, подобно тем, что представлены на *рис. 10.* С уменьшением размера перетяжки *(рис. 13а)* количество образованных филаментов постепенно уменьшается практически до одной, вдоль которой и происходит преимущественное распространение лазерного излучения, что и приводит к нарастанию во времени плотности наночастиц в ней со значительным увеличением контраста.

Лазерная самоорганизация нано-коллоидных филаментов

В предыдущих разделах были рассмотрены процессы лазерноиндуцированной самоорганизации структур из наночастиц в полимерных и пористых системах, когда наночастицы в объеме материала получались в результате его импрегнации соответствующим прекурсором (серебра или золота), из которого затем прямо в объеме происходило восстановление атомов и самосборка наночастиц. В этом и следующем разделах будут рассмотрены эффекты лазерноиндуцированной самооорганизации в наноколлоидах.

Облучение воды с добавлением наночастиц Ag в форме колларгола (комплексов Ag/альбумин) через 400 мкм оптическое волокно лазерным излучением (длина волны 970 нм, мощность излучения $I_{лаз}$=0,3–8,0 Вт) стимулирует самоорганизацию филаментов из наночастиц Ag в течение нескольких минут [16]. Эти филаменты представляют собой длинные (до 14 см) жидкие градиентные волокна коричневого цвета (что свидетельствует о повышенной концентрацией наночастиц Ag в филаменте) с неожиданно тонкой (10–80 мкм) сердцевиной *(рис. 15).* Они стабильны в процессе лазерного облучения и разрушаются только после его выключения (в течение 10–20 с). На *рис. 16а* представлено микроскопическое изображение другого полученного филамента, зарегистрированного в режиме рассеяния. Интенсивность рассеянного света в филаменте постепенно уменьшается с расстоянием от торца волокна, что обусловлено поглощением и рассеянием зеленого света в процессе его распространения через филамент.

Эксперименты показали, что существует определенный диапазон лазерных воздействий, для которых эффект лазерноиндуцированной самооргани-

зации филаментов является стабильным и воспроизводимым. При мощности лазерного излучения выше 8 Вт филаменты никогда не наблюдались. В диапазоне $I_{лаз}$=0,2–0,5 Вт филаменты формируются, но являются нестабильными. Наиболее стабильные и долгоживущие филаменты наблюдались при $I_{лаз}$=0,5–3,0 Вт. При $I_{лаз}$<0,2 Вт филаменты никогда не регистрировались.

Рис. 17 показывает динамику восстановления филамента после момента его разрушения (в результате его быстрого пересечения тонкой металлической иглой). Видно, что полное восстановление филамента в присутствии лазерного облучения происходит за довольно короткий период времени (около 20 с) после его разрушения.

Наблюдаемый процесс лазерно-индуцированной самоорганизации филаментов из наночастиц Ag объясняется на основе следующего механизма *(рис. 18)*. Первоначально поглощение водой лазерного излучения *(рис. 18а)*, (коэффициент поглощения в воде при 970 нм составляет около 0,5 $см^{-1}$) вызывает нагрев воды со скоростью 2–10^{0}C/с. В результате происходит осесимметричный поток воды от торца волокна, что способствует внедрению наночастиц Ag в лазерный луч *(рис. 18б)*. Поскольку индекс преломления у колларгола больше, чем у воды, то возникает жидкое оптическое волокно, в котором каналируется лазерное излучение и далее концентрируется колларгол *(рис. 18в)*. В случае лазерного перегрева воды (I>8 Вт) происходит ее кипение, образование парогазовых пузырьков, что препятствует формированию филамента *(рис. 18г)*.

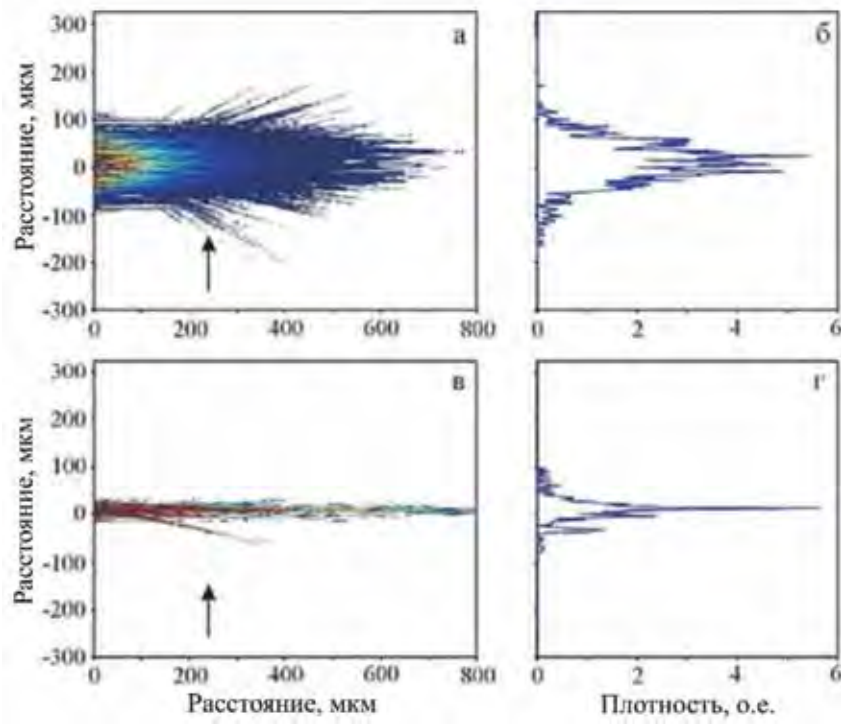


Рис. 14. Результаты моделирования образования филаментарных структур при различных параметрах фокусировки лазерного излучения. Показаны плотности образованных наночастиц в образце – а), в) и их распределения на разрезах, отмеченных стрелками – б) и г), соответственно). Размер перетяжки лазерного излучения на торце образца 100 – а) и 20 мкм – б)

Обнаруженный в [16] эффект лазерноиндуцированного гидродинамического образования (самоорганизации) жидких филаментов из наночастиц Ag может быть расширен на другие типы частиц, а также на еще более сложные структуры филаментов, например, фотонно-кристаллические структуры. Реализация такого процесса самоорганизации в фотополимеризующихся мономерах может дать возможность затвердевания полученных жидких филаментов.

Захват наночастиц лазерноиндуцированными микропузырьками

Нами обнаружено [23], что наночастицы, находящиеся в растворе размером в несколько нанометров могут захватываться поверхностью микропузырька, образованного хорошо сфокусированным непрерывным лазерным излучением, при этом концентрация наночастиц на поверхности микропузырька

Рис. 15. Микрофотография жидкого филамента из наночастиц Ag, полученная в режиме пропускания

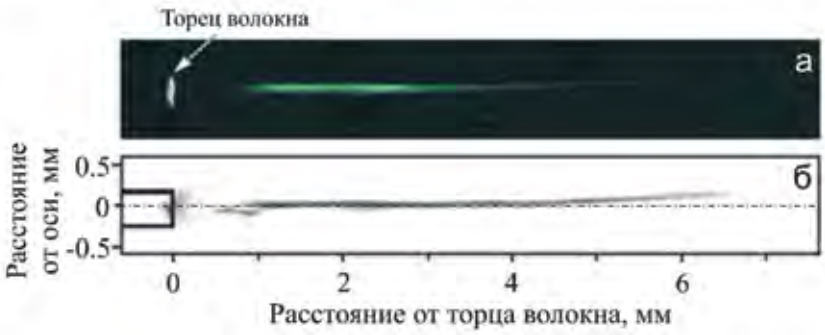


Рис. 16. а) Микрофотография жидкого филамента из наночастиц Ag, измеренная в режиме рассеяния; б) изображение филамента, представленное в оттенках серого

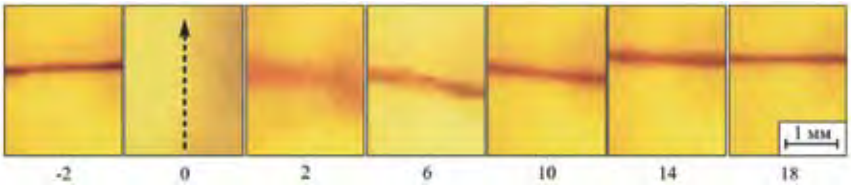


Рис. 17. Восстановление разрушенного филамента из наночастиц Ag вблизи торца волокна (цифрами указано время в секундах). Разрушение филамента происходит в момент t=0

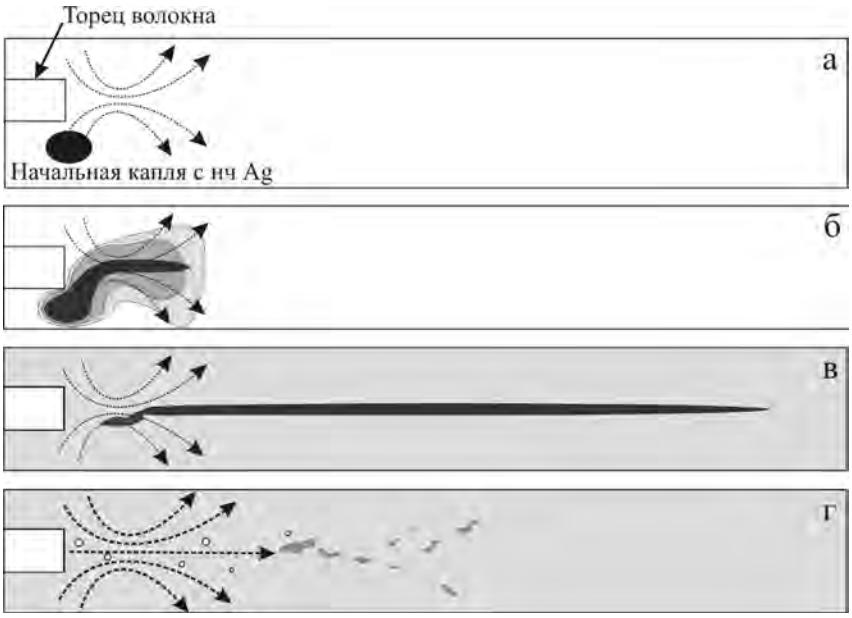


Рис. 18. К объяснению лазерноиндуцированного формирования филаментов из наночастиц Ag

при воздействии лазерного излучения постепенно увеличивается.

Практически сразу после воздействия сфокусированным внутри мини-кюветы с водным раствором наночастиц CdTe излучением гелий-неонового лазера образуется заметный пузырек, который постепенно увеличивается в размерах. Лазерно индуцированное образование пузырька связано с «точечным» нагревом области из-за поглощения раствором хорошо сфокусированного лазерного излучения *(рис. 19а)* и выделения в эту область в результате нагрева растворенных в воде газов и паров воды. При выключении лазерного излучения пузырек первоначально скачкообразно уменьшается в размерах на несколько процентов, а затем постепенно, в течение нескольких часов, растворяется. Первоначальное скачкообразное уменьшение размеров связано с конденсацией пара, а медленное дальнейшее уменьшение с диффузией газов из пузырька в жидкость [18]. Через несколько секунд после образования пузырька он начинает выделяться на общем фоне по сигналу люминесценции, который со временем постепенно нарастает.

Возрастание люминесценции мы связываем с постепенным нарастанием концентрации наночастиц CdTe на поверхности растущего пузырька. Уже через несколько минут уровень люминесценции с поверхности пузырька заметно превышает фоновые значения *(рис. 19б)*. С увеличением времени воздействия излучением гелий-неонового лазера люминесценция от образованного пузырька постепенно увеличивается, а при выключении лазера остается на прежнем уровне и медленно уменьшается вплоть до полного растворения пузырька. Перемещая предметный столик микроскопа, можно создать несколько парогазовых пузырьков различного диаметра (в зависимости от времени воздействия в каждом случае) и наблюдать люминесценцию наночастиц CdTe на их поверхности *(рис. 20)*.

Нарастание концентрации наночастиц CdTe на поверхности пузырька при непрерывном лазерном воздействии мы связываем с конвекцией Марангони [26], которая возникает в области пузырька при наличии градиента температуры на его поверхности. Конвекция Марангони связана с зависимостью коэффициента поверхностного натяжения воды от температуры (для воды при 25°C температурный коэффициент поверхностного натяжения составляет около $\partial\sigma/\partial T \approx -1{,}54 \cdot 10^{-4}$ $Nm^{-1}K^{-1}$, где

σ – коэффициент поверхностного натяжения, T – температура °К). Градиент температуры $\partial T / \partial r$, где r – расстояние от оптической оси, на поверхности лазерноиндуцированного парогазового пузырька возникает из-за поглощения в растворе сфокусированного лазерного излучения. В нашем случае, когда пространственное распределение интенсивности в горизонтальной плоскости приблизительно описывается гауссовским распределением $\partial T / \partial r\big|_{r=0} = 0$, а при увеличении r градиент температуры быстро увеличивается, достигая максимума при $r \approx 0{,}77a$, где $a \approx 0{,}5$ мкм – радиус перетяжки лазерного излучения [31]. При этом, как легко оценить, значение градиента температуры в точке максимума составляет

$$\partial T / \partial r\big|_{\max} \approx 3 \cdot 10^4 \cdot \gamma P / k \ \text{м}^{-1}, \quad (1)$$

где γ – коэффициент поглощения, а P – мощность лазерного излучения, k – коэффициент теплопроводности жидкости. Отсюда следует, что даже при низкой концентрации наночастиц, когда можно принять γ=0,2 см$^{-1}$, k=0,6 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$, в области перетяжки гелий-неонового лазера на поверхности пузырька градиент температуры достигает 14400 К$^{-1}$ м$^{-1}$.

Отрицательное значение производной показывает, что поверхностное натяжение с увеличением температуры уменьшается. Это приводит к возникновению потока жидкости вдоль пузырька от горячей области на оптической оси в сторону холодной.

Кстати, эти же лазерноиндуцированные конвективные потоки приводят к хорошо известному эффекту удержания пузырька вблизи «горячей» точки, образованной в фокусе лазерного излучения [33, 34]. Силу, удерживающую пузырек в области оптической оси согласно [19], можно оценить из выражения.

$$F = -\frac{8\pi}{3} R^2 \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r} \qquad (2)$$

Из-за несжимаемости жидкости в ней около пузырька возникают циркулирующие конвективные потоки,

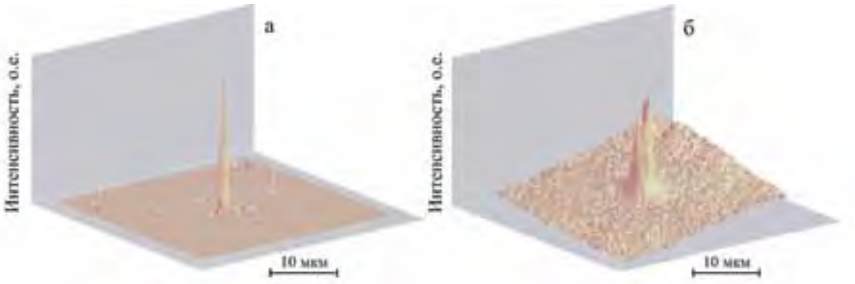


Рис. 19. Распределение интенсивностей излучений в сфокусированной области гелий-неонового лазера (а) и люминесценции CdTe (б), сорбированных поверхностью лазерноиндуцированного микропузырька через 10 мин после включения лазера

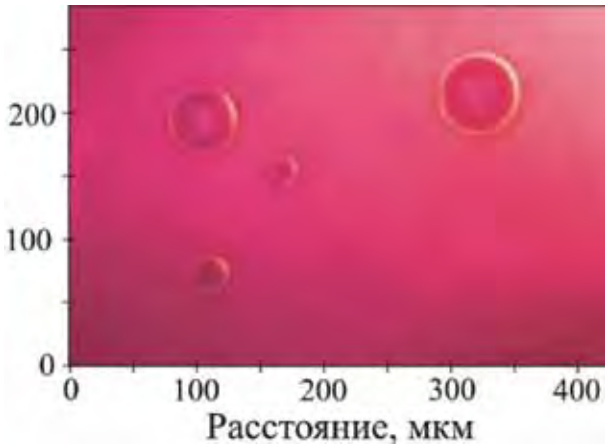


Рис. 20. Люминесценция наночастиц CdTe, сконцентрированных на поверхности нескольких лазерноиндуцированных микропузырьков разного диаметра

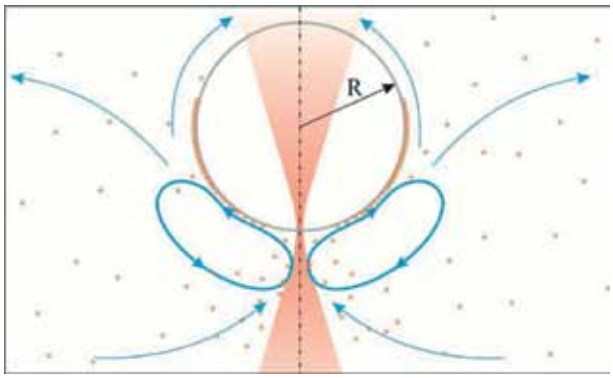


Рис. 21. Схема процессов, приводящих к захвату микрочастиц лазерноиндуцированными микропузырьками

которые перемещают наночастицы CdTe, забирая их из области вблизи пузырька и концентрируя на его поверхности. В [32] на примере частиц микронного и субмикронного размера показано, что возникающие в области «горячей точки» циркулирующие потоки захватывают большой объем жидкости на расстоянии в сотни микрометров и приводят к эффективному осаждению частиц из объема коллоида на поверхности пузырька *(рис. 21)*.

Как видно из (2), эта сила пропорциональна квадрату радиуса лазерноиндуцированного пузырька и направлена в сторону оптической оси. Это объясняет тот экспериментальный факт, что лазерноин-

дуцированные пузырьки в присутствии лазерного излучения всегда располагались симметрично относительно оптической оси и оставались неподвижными. Из (2) легко получить, что удерживающая сила даже при низкой концентрации наночастиц в воде для пузырька с R=10 мкм достигает 0,2 нН, что в пять раз превышает подъемную силу пузырька.

Что касается действия самого лазерного излучения на парогазовые пузырьки, то согласно теории оптических пинцетов пузырьки, являющиеся «частицами» с низким значением показателя преломления, должны выталкиваться из области фокусировки гауссова излучения [35]. Наши эксперименты показали, что удерживающая сила, связанная с конвекцией Марангони, превосходит силу выталкивания, и образованные пузырьки надежно удерживаются вблизи области фокусировки.

Заключение

Представленный в этой статье цикл исследований, посвященный процессам самосборки наночастиц и самоорганизации различного типа структур из наночастиц в полимерных, пористых и коллоидных материалах в поле лазерного излучения дает представление о большом разнообразии этих процессов. Рассмотренные процессы не ограничиваются плазмонными наночастицами, они могут быть с успехом распространены и на другие типы частиц: магнитные, диэлектрические, полупроводниковые и др. Такие структурированные нанокомпозитные материалы, содержащие определенного типа и масштаба структуры из наночастиц, представляют значительный интерес для современной фотоники, плазмоники, сенсорики, фотовольтаики, биомедицины, высокочувствительной аналитики и др.

В то же время, следует иметь в виду, что возможные процессы самоорганизации структур из наночастиц следует учитывать при использовании лазерного излучения для записи «детерминированных» (строго определяемых конфигурацией и параметрами лазерного поля в среде) структур из наночастиц в оптических материалах. В этом случае эффекты самоорганизации могут значительно искажать запланированные заранее структуры различного масштаба на макро-, микро-, и наноуровне.

Литература

1. ***Bagratashvili V.N., Bogomolova L.D., Gerasimova V.I., Jachkin V.A., Krasil'nikova N.A., Rybaltovskii A.O., Tsypina S.I.***
Doping of nanoporous glasses by supercritical fluid impregnation of β-diketonate Cu // J.of Non-Cryst. Solids. – 2004. – 345/346. – PP. 256–259.
2. ***Баграташвили В.Н., Богомолова Л.Д., Жачкин В.А., Красильникова Н.А., Рыбалтовский А.О, Цыпина С.И., Чутко Е.А.***
Электронный парамагнитный резонанс центров окраски нанопористых стекол, импрегнированных β-дикетонатом меди с помощью сверхкритической двуокиси углерода // Физика и химия стекла. – 2004, 30(6). – С. 680–688.
3. ***Chutko E.A., Tsypina S. I., Sviridova A.A., Bagratashvili V.N.***
Laser photolysis of Er organometalics impregnated into Vycor glass with supercritical CO_2 // Proc. SPIE. – 2004. – V. 5399. – PP. 115–120.
4. ***Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Тараева А.Ю., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н.***
Оптическая спектроскопия комплекса $Eu(FOF)_3$, импрегнированного в свободный объем нанопористого стекла и полиметилметакрилата с помощью сверхкритической двуокиси углерода // Оптика и Спектроскопия. – 2005. – 98. – С. 616–620.
5. ***Рыбалтовский А.О., Герасимова В.И., Богомолова Л.Д., Жачкин В.А., Леменовский Д.А., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н.***
Спектры β-дикетонатов меди и европия в спиртовых растворах и прозрачных диэлектриках // Журн. прикл. спектр. – 2006. – 73. – С. 448–452.
6. ***Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Попов В.К., Соловьева А.Б., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н.***
Синтез наночастиц серебра в матрице сшитого олигоуретанметакрилата // СКФ-ТП. – 2008. – Т. 3, №1. – С. 50–58.
7. ***Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Попов В.К., Баграташвили В.Н.***
Спектроскопия β-дикетонатов серебра и европия в растворах этанола и сверхкритического диоксида углерода // СКФТП. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 74–81.
8. ***Тараева А.Ю., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н.***
Оптические характеристики прозрачных полимеров, импрегнированных $Eu(fod)_3$ с помощью сверхкритического диоксида углерода // СКФ-ТП. – 2008. – Т. 3, №1. – С. 59–69.
9. ***Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Минаев Н.В., Самойлович М.И., Тимашев П.С., Цветков М.Ю., Баграташвили В.Н.***
Синтез нано-композитов серебра при СКФ импрегнировании матриц синтетического опала и стекла vycor прекурсором Ag(hfac) // СКФТП. – 2009. – Т. 4, №2. – С. 53–64.
10. ***Bagratashvili V.N., Rybaltovskii A.O., Minaev N.V., Timashev P.S., Firsov V.V., Yusupov V.I.***
Laser-induced atomic assembling of periodic layered nanostructures of silver nanopartickles in fluropolymer film matrix // Laser Phys. Lett. – 2010. – V.7, № 5. – PP. 401–404.
11. ***Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Rybaltovskii A.A., Rybaltovskii A.O., Tsypina S.I., Panchenko V.Ya., Zavorotny Yu.S.***
Laser fabrication of periodic microstructures from silver nanoparticles in polymer films // Laser Physics. – 2010. – V. 20, №1. – P. 139–143.
12. ***Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Антошков А.А., Соколов В.И., Троицкая Е.В., Баграташвили В.Н.***
Модификация оптических свойств полимеров при сверхкритической флюидной импрегнации β-дикетонатами европия // СКФТП. – 2010. – Т. 5, № 2. – С. 56–69.
13. ***Западинский Б.И., Котова А.В., Матвеева И.А., Певцова Л.А., Станкевич А.О., Шашкова В.Т., Барачевский В.А., Дунаев А.А., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н.***
УФ-индуцированное формирование наноразмерных частиц золота в трехмерной полимерной матрице, Химическая Физика. – 2010. – Т. 29, № 10. – С. 87–96.
14. ***Рыбалтовский А.О., Герасимова В.И., Фирсов В.В., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н.***
Лазерное формирование структур из наночастиц серебра в импрегнированных молекулами Ag((hfac)COD фторакрилатных пленках. Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5, N 7–8. – С. 7–14.
15. ***Rybaltovskii A.O., Bogomolova L.D., Jachkin V.A., Minaev N.V., Samoilovich M.I., Tsvetkov M.Yu., Tarasova V.V., Bagratashvili V.N.***
Spectroscopic investigations of nanoporous SiO_2 impregnated with Ag β-diketonates from supercritical solution of carbon dioxide // Optical Materials. – 2011. – 34. – PP. 169–174.
16. ***Yusupov V.I., Chudnovskii V.M., Kortunov I.V., Bagratashvili V.N.***
Laser-induced self-organization of filaments from Agnanoparticles // Laser Phys. Lett. – 2011. – V. 8, № 3. - PP. 214-219.
17. ***Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Rybaltovskii A.O., Yusupov V.I.***
Self-organization of filaments from Au particles in transparent solids, stimulated by laser photolysis of incorporated Au precursor // Laser Phys. Lett. – 2011. – V. 8, №12. – PP. 853–858.
18. ***Рыбалтовский А.О., Илюхин С.С., Минаев Н.В., Самойлович М.И., Цветков М.Ю., Баграташвили В.Н.***
Термостимулированное формирование наночастиц серебра и золота в пористых матрицах на основе диоксида кремния. // Рос. Хим. Журнал. – 2012. – Т.16, №1–2. – С. 91–95.
19. ***Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н., Илюхин С.С., Леменовский Д.А., Минаев Н.В., Фирсов В.В., Юсупов В.И.***
Формирование филаментных структур из наночастиц благородных металлов в прозрачных диэлектриках под воздействием непрерывного лазерного излучения // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8, № 7–8. – С. 110–119.
20. ***Тимашев П.С., Минаев Н.В., Терехин Д.В., Кузнецов Е.В., Баграташвили В.Н., Паренаго О.П.***
Структура и свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена, импрегнированного наночастицами серебра в среде сверхкритического диоксида углерода, Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2014. - №1. - С. 29-39
21. ***Рыбалтовский А.О., Илюхин С.С., Минаев Н.В., Тимашев П.С., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н.***
Динамика фототермической самосборки плазмонных структур в полимерных пленках, содержащих прекурсоры золота и серебра // Российские нанотехнологии. - 2014. - Т. 9, № 5-6., С. 6-13.
22. ***Bagratashvili V.N., Rybaltovskii A.O., Ilyukhin S.S., Zakharkina O.L., Panchenko V.Ya., Timashev P.S., Timofeev M.A., Tsypina S.I., Yusupov V.I., Evlyukhin A.B., Chichkov B.N.***
Laser-induced growth and self-organization of silver nanoparticles in colloidal polymers // Las. Phys. - 2014. - V. 24, №. 12. - P. 126001.
23. ***Yusupov V.I., Tsypina S.I., Bagratashvili V.N.***
Trapping of nanoparticles in a liquid by laser-induced microbubbles // Las Phys lett (2014). - 2014. - V. 11, №. 11. - PP. 116001-116101.
24. ***Evanoff D.D., Chumanov G.***
Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays // ChemPhysChem. – 2005. – V. 6, №. 7. – PP. 1221-1231.
25. ***Pomogailo A.D., Kestelan V.N.***
Metallopolymer Nanocomposites, Springer –Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
26. ***Scriven L.E, Sternling C.V.***
1960. The Marangoni effects. Nature 187:186–88.
27. ***A. Grossmann, in: P. Blanchard, L. Streit, M.Hazewinkel (ed.)***
Wavelet Transforms and Edge Detection. Stochastic Processes in Physics and Engineering (Reidel, Boston, 1988), P. 149.
28. ***Astafieva N.M.***
Wavelet analysis: basic theory and some applications //Uspekhi fizicheskikh nauk. – 1996. – V. 166, №. 11. – PP. 1145-1170.
29. ***Емельянов В.И.***
Каскадная генерация вторых гармоник, сложение волновых векторов объемных дефектно-деформационных волн и генерация многомодовых микро- и наноструктур при лазерном воздействии на твердые тела // Квантовая Электроника. – 2011. – Т. 41, №2. – С.145–148.
30. ***Yusupov V.I., Chudnovskii V.M., Bagratashvili V.N.***
Laser-induced hydrodynamics in water-saturated biotissues. 1. Generation of bubbles in liquid //Laser physics. – 2010. –V. 20, №. 7. – PP. 1641–1646.
31. ***Marcano A., Aranguren L.***
1993 Appl. Phys. B 56 343-4.
32. ***Binks B.P., Horozov T.S.***
Colloidal particles at liquid interfaces: an introduction //Colloidal Particles at Liquid Interfaces, Chapt. – 2006. – T. 1. – C. 1–74.
33. ***Levine S., Bowen B.D., Partridge S.J.***
Stabilization of emulsions by fine particles II. capillary and van der Waals forces between particles //Colloids and surfaces. – 1989. – V. 38, №. 2. – PP. 345–364.
34. ***Binks B.P.***
Particles as surfactants—similarities and differences //Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2002. – V. 7, №. 1. – PP. 21–41.
35. ***Ashkin A. et al.***
Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles //Optics letters. – 1986. – V. 11, №. 5. – PP. 288–290.

English

Laser Self-Organization Structures from Nanoparticles in Polymer, Porous and Colloidal Systems.*

Victor N. Bagratashvili –
Professor, Doctor of Science,
Head of Department,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
2, Pionerskaya, Moscow,
Troitsk, 142190, Russia
e-mail: victor.bagratshvili@gmail.com

Aleksey O. Rybaltovskii –
PhD, Leading Researcher,
Skobeltsyn Nuclear Physics Institute of Lomonosov Moscow State University,
Vorobievy gory,
Moscow, 119899, Russia
e-mail: Alex19422008@rambler.ru

Nikita V. Minaev –
Researcher,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
2, Pionerskaya, Moscow,
Troitsk, 142190, Russia
e-mail: minaevn@gmail.com

Vladimir I. Yusupov –
PhD, Senior Researcher,
V.I. Ilyichev Pacific Oceanological Institute RAS,
43, Baltiyskaya St., Vladivostok, 690041, Russia,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
2, Pionerskaya, Moscow, Troitsk, 142190, Russia
e-mail: iouss@yandex.ru

Svetlana I. Tsypina –
PhD, Senior Researcher,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
2, Pionerskaya, Moscow,
Troitsk, 142190, Russia
e-mail: tsypina@yandex.ru

Abstract

The article summarizes the cycle of our studies of the formation of different types of structures from nanoparticles in polymer, porous and colloidal materials based on the effects of self-assembly and self-organization in laser field. Different types of structures from metal nanoparticles (gold and silver) in polymers and porous glasses are synthesized; periodic structures and sub-micron scale, layered structures of nanoparticles with an unusually short period (about 90 nm); filament and ring structures of nanoparticles. The effects of laser-induced self-organization of nanoparticles in nanocolloids are revealed: formation of colloidal filaments; assembly of nanoparticles on the surface of microbubble. The mechanisms of the effects of laser-induced self-organization of nanoparticles structures in polymer, porous and colloidal systems are discussed.

Keywords: nanoparticles, microstructures, polymers, laser radiation, self-assembly, self-organization.

* *The work was financially supported by RFBR (projects № 04-02-16440, 07-02-12124, 09-02-13539, 11-02-12041, 12-02-00392, 12-02-00914, 13-05-12038, 13-03-12011 , 13-02-12057)*

References

1. ***Bagratashvili V.N., Bogomolova L.D., Gerasimova V.I., Jachkin V.A., Krasilnikova N.A., Rybaltovskii A.O., Tsypina S.I.***
Doping of nanoporous glasses by supercritical fluid impregnation of β-diketonate Cu // J.of Non-Cryst. Solids. – 2004. – 345/346. – PP. 256–259.
2. ***Bagratashvili V.N., Bogomolova L.D., Jachkin V.A., Krasilnikova N.A., Rybaltovskii A.O., Tsypina S.I., Chutko E.A.***
Electron paramagnetic resonance of color centers nanoporous glasses impregnated with copper β-diketonate with the use of supercritical carbon dioxide // Glass Physics and Chemistry. – 2004. – V. 30(6). – PP. 500-505.
3. ***Chutko E.A., Tsypina S. I., Sviridova A.A., Bagratashvili V.N.***
Laser photolysis of Er organometalics impregnated into Vycor glass with supercritical CO_2 // Proc. SPIE. – 2004. – V. 5399. – PP. 115–120.
4. ***Gerasimova V.I., Zavorotnyy Y.S., Rybaltovskii A.O., Taraeva A.Y., Tsypina S.I., Bagratashvili V.N.***
Optical spectroscopy of the complex $Eu(FOF)_3$ impregnated into the free volume of the nanoporous glass and PMMA using supercritical carbon dioxide // Optics and Spectroscopy, - 2005. - V. 98(4) - PP. 564-568.
5. ***Rybaltovskii A.O., Gerasimova V.I., Bogomolova L.D., Zhachkin V.A., Lemenovskii D.A., Tsypina S.I., Bagratashvili V.N.***
Spectra of copper and europium β-diketonates in alcoholic solutions and transparent dielectrics // Journal of Applied Spectroscopy, - 2006. - V. 73(4). - PP. 504-510
6. ***Rybaltovskii A.O., Aksenov A.A., Gerasimova V.I., Zavorotnyy Y.S., Popov V.K., Solovyova A.B., Timashev P.S., Bagratashvili V.N.***
The synthesis of silver nanoparticles in the matrix of crosslinked oligouretanmetakrilata // SCF-TP. – 2008 (3), N 1. – PP. 50-58.
7. ***Rybaltovskii A.O., Aksenov A.A., Gerasimova V.I., Zavorotnyy Y.S., Popov V.K., Bagratashvili V.N.***
Spectroscopy of β-diketonates silver and europium in solutions of ethanol and supercritical carbon dioxide // SCF-TP. – 2008 (3), N 2. – PP. 74-81.
8. ***Taraeva A.Y., Gerasimova V.I., Zavorotnyy Y.S., Rybaltovskii A.O., Bagratashvili V.N.***
Optical characteristics of transparent polymers impregnated with Eu (fod) 3 c, using supercritical carbon dioxide // SCF-TP. – 2008 (3), N 1. – PP. 59–69.
9. ***Rybaltovskii A.O., Zavorotnyy Y.S., Minayev N.V., Samoylovich M.I., Timashev P.S., Tsvetkov M.Y., Bagratashvili V.N.***
Synthesis of nano-composites with silver impregnation GFR synthetic opal matrices and glass vycor precursor Ag (hfac) // SCF-TP. – 2009 (4), N 2.– PP. 53–64.
10. ***Bagratashvili V.N., Rybaltovskii A.O., Minaev N.V., Timashev P.S., Firsov V.V., Yusupov V.I.***
Laser-induced atomic assembling of periodic layered nanostructures of silver nanopartickles in fluropolymer film matrix // Laser Phys. Lett. – 2010. – V. 7, N. 5. – PP. 401–404.
11. ***Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Rybaltovskii A.A., Rybaltovskii A.O., Tsypina S.I., Panchenko V.Ya., Zavorotny Yu.S.***
Laser fabrication of periodic microstructures from silver nanoparticles in polymer films // Laser Physics. – 2010. – V. 20, N 1. – P. 139–143.
12. ***Gerasimova V.I., Zavorotnyy Y.S., Rybaltovskii A.O., Antoshkov A.A., Sokolov V.I., Troitskaia E.V., Bagratashvili V.N.***
Modification of the optical properties of polymers with supercritical fluid impregnation β-diketonates of europium // SCF-TP.– 2010 (5), N 2.– PP. 56–69.
13. ***Zapadinsky B.I., Kotova A.V., Matveeva I.A., Pevtsova L.A., Stankevich A.O., Shashkov V.T., Barachevsky V.A., Dunaev A.A., Timashev P.S., Bagratashvili V.N.***
UV-radiation-induced formation of gold nanoparticles in the three-dimensional polymer matrix // Russian Journal of Phisical Chemistry B.– 2010.– V. 4(5).– PP. 864–873.
14. ***Rybaltovskii A.O., Gerasimova V.I., Minaev N.V., Sokolov V.I., Timashev P.S., Troitskaya E.A., Firsov V.V., Yusupov V.I., Bagratashvili V.N.***
Laser-induced formation of structures of silver nanoparticles in fluoracrylate films impregnated with Ag(hfac)COD molecules // Nanotechnologies in Russia.– 2010.– V. 5(7–8).– PP. 435–445.
15. ***Rybaltovskii A.O., Bogomolova L.D., Jachkin V.A., Minaev N.V., Samoilovich M.I., Tsvetkov M.Yu., Tarasova V.V., Bagratashvili V.N.***
Spectroscopic investigations of nanoporous SiO_2 impregnated with Ag β-diketonates from supercritical solution of carbon dioxide // Optical Materials. – 2011. –V. 34. – PP. 169–174.
16. ***Yusupov V.I., Chudnovskii V.M., Kortunov I.V., Bagratashvili V.N.***
Laser-induced self-organization of filaments from Agnanoparticles // Laser Phys. Lett. – 2011. – V. 8(3).– PP. 214–219.
17. ***Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Rybaltovskii A.O., Yusupov V.I.***
Self-organization of filaments from Au particles in transparent solids, stimulated by laser photolysis of incorporated Au precursor // Laser Phys. Lett. – 2011. – V. 8, N 12. – PP. 853–858.
18. ***Rybaltovskii A.O., Iluhin S.S., Minayev N.V., Samoylovich M.I., Tsvetkov M.Y., Bagratashvili V.N.***
Thermostimulated formation of silver and gold nanoparticles in porous silicon dioxide matrices // Russian Journal of General Chemistry. – 2013.– V. 83(11).– PP. 2212–2216.
19. ***Rybaltovskii A.O., Bagratashvili V.N., Iluhin S.S., Lemenovskii D.A., Minayev N.V., Firsov V.V., Yusupov V.I.***
Formation of filament structures of noble - metal nanoparticles in transparent dielectrics under the action of continuous laser radiation // Nanotechnologies in Russia.– 2013.– V. 8(7-8).– PP. 553–564.
20. ***Timashev P.S., Minayev N.V., Teriokhin D.V., Kuznetsov E.V., Bagratashvili V.N., Parenago O.P.***
The structure and properties of the UHMW polyethylene impregnated with silver nanoparticles in supercritical carbon dioxide // SCF-TP.– 2014.– V. 1.– PP. 29–39.
21. ***Rybaltovskii A.O., Iluhin S.S., Minaev N.V., Timashev P.S., Yusupov V.I., Bagratashvili V.N.***
Dynamics of a photothermal self-assembly of plasmonic structures in polymer films containing gold and silver precursors // Nanotechnologies in Russia.– 2014.– V 9, N 5–6. – PP. 227–236.
22. ***Bagratashvili V.N., Rybaltovskii A.O., Ilyukhin S.S., Zakharkina O.L., Panchenko V.Ya., Timashev P.S., Timofeev M.A., Tsypina S.I., Yusupov V.I., Evlyukhin A.B., Chichkov B.N.***
Laser-induced growth and self-organization of silver nanoparticles in colloidal polymers // Las. Phys. – 2014. – V. 24, N 12. – 126001.
23. ***Yusupov V.I., Tsypina S.I., Bagratashvili V.N.***
Trapping of nanoparticles in a liquid by laser-induced microbubbles // Las Phys lett (2014). – 2014. – V. 11. – PP. 116001–116101.
24. ***Evanoff D.D., Chumanov G.***
Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays // ChemPhysChem. – 2005. – V. 6, N. 7. – PP. 1221–1231.
25. ***Pomogailo A.D., Kestelan V.N.***
Metallopolymer Nanocomposites, Springer –Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
26. ***Scriven L.E, Sternling C.V.***
1960. The Marangoni effects. Nature 187:186–88.
27. ***A. Grossmann, in: P. Blanchard, L. Streit, M.Hazewinkel (ed.)***
Wavelet Transforms and Edge Detection. Stochastic Processes in Physics and Engineering (Reidel, Boston, 1988). –P. 149.
28. ***Astafieva N.M.***
Wavelet analysis: basic theory and some applications //Uspekhi fizicheskikh nauk. – 1996. – V. 166, N 11. – PP. 1145–1170.
29. ***Emelyanov V.I.***
Cascaded second-harmonic generation, the addition of the wave vectors of the bulk defect-devormatsionnyh waves and generation of micro-and multimode nanostrukturpri laser irradiation of solids // Quantum Electronics. – 2011 (41), N 2. – PP. 145–148.
30. ***Yusupov V.I., Chudnovskii V.M., Bagratashvili V.N.***
Laser-induced hydrodynamics in water-saturated biotissues. 1. Generation of bubbles in liquid //Laser physics. – 2010. – V. 20(7). – PP. 1641–1646.
31. ***Marcano A., Aranguren L.***
1993 Appl. Phys. B 56 343-4.
32. ***Binks B.P., Horozov T.S.***
Colloidal particles at liquid interfaces: an introduction //Colloidal Particles at Liquid Interfaces, Chapt. – 2006. – V. 1. – PP. 1–74.
33. ***Levine S., Bowen B.D., Partridge S.J.***
Stabilization of emulsions by fine particles II. capillary and van der Waals forces between particles //Colloids and surfaces. – 1989. – V. 38, N 2. – PP. 345–364.
34. ***Binks B.P.***
Particles as surfactants—similarities and differences //Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2002. – V. 7, N 1. – PP. 21–41.
35. ***Ashkin A. et al.***
Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles //Optics letters. – 1986. – V. 11, N 5. – PP. 288–290.

Численное моделирование лазерного спекания металлических порошков*

Низьев В.Г., Мирзаде Ф.Х.

Разработана численная модель лазерного спекания порошков для исследования физических характеристик процесса в широком интервале параметров лазерного излучения и потока частиц. Представлены результаты анализа 3D распределений температурного поля и профилей спекаемых слоев, как при прямом спекании порошков, так и методом коаксиальной инжекции.

Ключевые слова: лазерное излучение; металлические микрочастицы; лазерное спекание; теплоперенос; 3D поля температуры.

* *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-08-12033-офи_м; 11-08-93966-SA_a)*

Введение

Лазерное спекание (ЛС) порошков является передовой аддитивной лазерной технологией, применяемой как для быстрого создания трехмерных (3D) прототипов деталей, так и при изготовлении самих деталей для промышленного производства. Данная технология имеет большой выбор исходных порошков с широким спектром размеров частиц (10^{-2}–10^{2} мкм [1, 2]). С помощью ЛС технологии можно синтезировать изделия из сплавов, в том числе, переменного состава, используя смеси порошков. Это так называемые градиентные материалы, потребность в которых в ряде отраслей промышленности неуклонно возрастает.

ЛС технология получения материалов осуществляется как методом прямого сканирования сфокусированным лазерным лучом поверхности слоя частиц порошка, так и методом коаксиальной инжекции частиц в зону воздействия лазерного излучения (ЛИ) [1, 2]. В первом случае лазерный пучок не пересекается с потоком частиц порошка, который предварительно равномерно наносится на поверхность подложки. Технология ЛС в таком варианте становится похожей на лазерную стереолитографию, в которой используется полимеризация жидкого полимера под воздействием ЛИ [3].

Во втором методе нанесения порошка частицы из бункера потоком газа непосредственно подаются в облучаемую зону с помощью дозаторов и многокоординатных манипуляторов [1]. В этом случае происходят поглощение и рассеяние частицами части энергии лазерного пучка, нагрев и плавление отдельных частиц на пути их транспортировки к поверхности подложки. Здесь часть ЛИ поглощается поверхностью, часть отражается. В результате на подложку падает поток энергии, состоящий из потока энергии ЛИ, достигшего и поглощенного подложкой, и потока энергии, приносимого самими частицами порошка, нагревшимися во время транспортировки в поле ЛИ. Здесь, наряду с характеристиками ЛИ (мощность, скорость сканирования), появляются дополнительные параметры для управления процессом ЛС: скорость потока массы, размеры частиц, скорость или концентрация частиц в потоке.

Современная технология ЛС с точки зрения управления процессом, используемых лазеров и порошков, представлена, например, в работах [4, 5]. Различное применение данной технологии для производства функциональных металлических деталей представлено в [2, 3, 6–8].

Одним из основных препятствий для широкого применения ЛС технологии является отсутствие научно обоснованных рекомендаций по выбору оптимальных энергетических параметров ЛИ и параметров потока частиц порошка (скорость подачи, концентрация, размеры), физических свойств, химического и фракционного состава, структурно-фазового состояния частиц [1, 2]. Эмпирический поиск энергетичес-

НИЗЬЕВ
Владимир Григорьевич
доктор физико-математических наук, начальник отдела Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

МИРЗАДЕ
Фикрет Хансуварович
доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией математического моделирования лазерных процессов Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

ких режимов лазерной обработки, необходимых для достижения требуемых значений качества и свойств синтезируемых изделий крайне затруднителен и трудоемок. Фактически только в очень узком диапазоне параметров лазерного воздействия происходит устойчивый рост и формирование качественных слоев [9]. Поэтому важной задачей является разработка метода оптимизации режимов лазерной обработки с использованием адекватного математического моделирования.

Целью работы является численное моделирование нестационарных процессов тепломассопереноса с одновременным протеканием фазовых превращений (ФП) при ЛС металлических порошков. Результаты, представленные здесь, получены сотрудниками института проблем лазерных и информационных технологий РАН совместно с CSIR – National Laser Centre *(Pretoria, South Africa)* и Институтом прикладной математики имени М.В. Келдыша.

Модель ЛС с коаксиальной инжекцией порошков

Процесс послойного синтеза объемных изделий методом ЛС технически реализуется при помощи дозаторов, подавая (коаксиально) частицы порошка газовым потоком в зону действия ЛИ. Модель ЛС с инжекцией порошков схематически представлена на *рис. 1.*

ЛИ, проходящее сквозь потока частиц, селективно поглощается и рассеивается движущимися частицами порошка. Поглощенная частицами энергия тратится на их нагревание и расплавление и за вычетом потерь тепла на теплопроводность и радиационное охлаждение. Излучение поглощается и рассеивается также поверхностью подложки, причем при достаточной его интенсивности происходит расплавление поверхностного слоя подложки.

При попадании на поверхность происходит расплавление более мелких фракций (в случае однокомпонентного (1К) порошка) или легкоплавкой составляющей (с низкой температурой плавления) сложной порошковой композиции, перемешивание и диффузионное взаимопроникновение материала частиц и подложки. В дальнейшем, когда ЛИ покидает зону расплава, происходит ее охлаждение и последующая кристаллизация образовавшегося слоя материала.

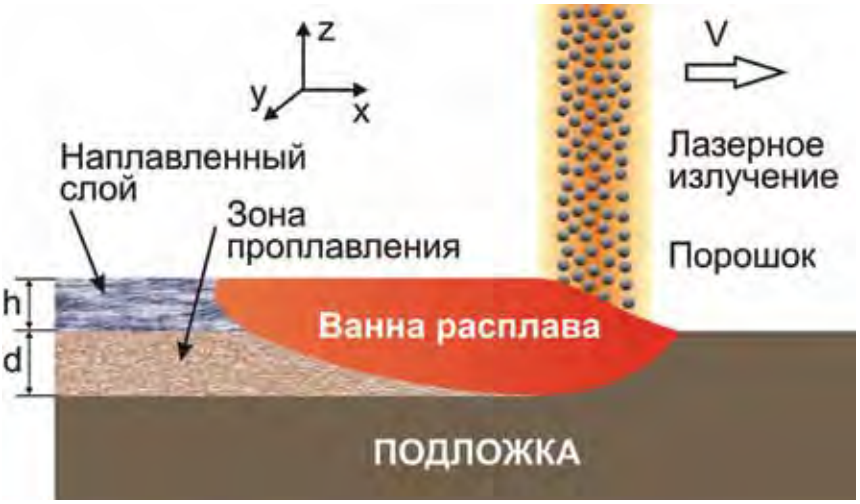


Рис. 1. *ЛС с коаксиальной инжекцией порошков (схема)*

Движение металлических частиц порошка при ЛС происходит в потоке инертного газа (аргон) при атмосферном давлении и поэтому процессы окисления, воспламенения и горения частиц и поверхности металлической подложки под действием ЛИ можно не учитывать.

Основная идея применения ЛИ для спекания многокомпонентных частиц порошка состоит в том, что в дисперсной среде излучение поглощается только частицами. Такая ситуация имеет место в том случае, когда длина волны излучения не совпадает с интенсивной линией поглощения газа. Таким образом, при ЛС мы греем частицы порошка ЛИ практически без потерь энергии на нагрев газовой среды. При этом эффективность нагрева будет определяться тем, какая доля энергии, выводимой из лазерного пучка за счет взаимодействия с частицами, идет на поглощение. Считается, что все рассеянное на частицах излучение теряется. При таком нагреве частиц, благодаря теплопроводности, часть энергии будет уходить в окружающую среду. Однако ввиду низкого коэффициента теплопроводности газов эти потери (за время нагрева) будут незначительными.

Пусть H_S и H_L – плотности энтальпий твердой и жидкой фаз, соответственно. Тогда

$$H_S = \rho_S c_S \left(T - T_m\right)$$
$$H_L = \rho_L \left[c_L \left(T - T_m\right) + Q_m\right] \qquad (1)$$

где ρ_S, ρ_L – плотности твердой и жидкой фаз, c_S, c_L – удельные теплоемкости фаз, Q – удельная теплота ФП, T_m – температура плавления.

Уравнение переноса энергии в зоне спекания 1К порошка можно записать в виде:

$$\frac{\partial H}{\partial t} - div\left(vH + \lambda\nabla T\right) + \rho(\mathbf{v}_L\nabla H) = 0 \qquad (2)$$

$$H = (1-\Theta\left(T-T_m\right)H_S(T) + \Theta\left(T-T_m\right)H_L(T)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, v – скорость сканирования, $\mathbf{v}_L$ – скорость расплава, Θ – функция Хевисайда.

Предполагается, что ванна расплава неподвижна на характерных временах порядка $t=2R_b/v$. Это справедливо, если ширина зоны расплава значительно больше ее глубины. Число Пекле в этом случае Pe<<1, что позволяет пренебречь конвективным теплопереносом (четвертое слагаемое в левой части (2)).

Плотность потока массы инжектируемых частиц задается выражениями: $F_x=F_y=0$, $F_z=-m_p N_p v_p$ ($m_p N_p$, и v_p – масса, концентрация скорость частиц, соответственно), а плотность потока энергии – $G_x=G_y=0$, $G_z=-m_p N_p v_p h_p$ (h_p- удельная энтальпия частицы). Таким образом, потоки массы и энергии по нормали к поверхности подложки составляют, соответственно, $F_n=-m_p N_p v_p \cos\vartheta$, $G_n=-m_p N_p v_p h_p \cos\vartheta$ ($\cos\vartheta$ – z-компонента нормали к поверхности подложки). Так как поверхность подложки подвижна, из последних соотношений следует вычесть члены, пропорциональные скорости поверхности, т.е. вместо $v_p = \cos\vartheta$ писать $v_p = \cos\vartheta - V_{surf}$. Мы пренебрегаем здесь вторым слагаемым по сравнению с первым.

Положение верхней границы расчетной области, на которую падает поток частиц, рассчитывается по формуле $l = l_0 + \int_0^m \rho^{-1} dm$, где l_0 – положение нижней границы подложки, которая считается неподвижной, m – поверхностная масса вещества при фиксированных координатах (x, y).

Величина m определяется из уравнения

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -F_z(t, x, y) \qquad (3)$$

Уравнения (1)–(3) решается в области с подвижной верхней границей. Ее подвижность обусловлена тем обстоятельством, что на нее падает поток массы, переносимой частицами порошка.

Вычислительный алгоритм

При построении вычислительного алгоритма для численного интегрирования уравнений (1)–(3) используется метод «размазывания» зоны ФП «твердое тело»–«расплав». Для этого в каждой точке вводятся новые переменные – объемные и массовые доли фаз. Эти величины связаны соотношениями

$$\psi_L = \frac{\rho_L\phi_L}{\rho_S\phi_S + \rho_L\phi_L}, \psi_S = \frac{\rho_S\phi_S}{\rho_S\phi_S + \rho_L\phi_L}$$

В обратную сторону

$$\phi_L = \frac{\psi_L}{\rho_L}\left(\frac{\psi_S}{\rho_S} + \frac{\psi_L}{\rho_L}\right)^{-1}, \quad \phi_S = \frac{\psi_S}{\rho_S}\left(\frac{\psi_S}{\rho_S} + \frac{\psi_L}{\rho_L}\right)^{-1}$$

Плотности вещества и энтальпии вычисляются по формулам

$$\rho = \phi_S\rho_S + \phi_L\rho_L, \quad h = \phi_S h_S + \phi_L h_L \qquad (4)$$

Общая удельная энтальпия системы, содержащей как твердую, так и жидкую фазы, вычисляется по формуле

$$h(T) = \psi_S h_S(T) + \psi_L h_L(T) \qquad (5)$$

При этом, $H = ph$, где p и h вычисляются по (4) и (5). При $T<T_m$ вещество находится в твердом состоянии и $\varphi_S = 1$, $\varphi_L = 0$, $\psi_S = 0$, $\psi_L = 0$. При $T>T_m$ – в жидком состоянии и $\varphi_S = 0$, $\varphi_L = 1$, $\psi_S = 0$, $\psi_L = 1$.

В используемом нами небольшом интервале температур в окрестности температуры ФП (T_m) допускается сосуществование твердой и жидкой фаз. Общая удельная энтальпия модифицируется. Вместо,

$$h_0 = \left[1-\Theta\left(T-T_m\right)\right]h_S + \Theta\left(T-T_m\right)h_L$$

вводится «размазанная» энтальпия $h(T)$, которая совпадает с $h_0(T)$ вне некоторого интервала $T_m - \Delta T < T < T_m + \Delta T$, а на этом интервале выбирается из условия непрерывности функции $h(T)$. Мы выбирали $h(T)$ линейной функцией. В результате соотношение (5) устанавливает связь между температурой и массовыми долями фаз.

3D распределение температуры и профиль спеченного слоя

В рамках рассматриваемой модели (1)–(3) проведено моделирование распределения температурного поля и профилей спеченных слоев при нанесении частиц порошка на подложку в процессе ЛС в нескольких режимах. Режимы отличались между собой потоками массы и энергии. Все расчеты проводились в 3D геометрии. Вдоль подложки слева направо движется источник частиц

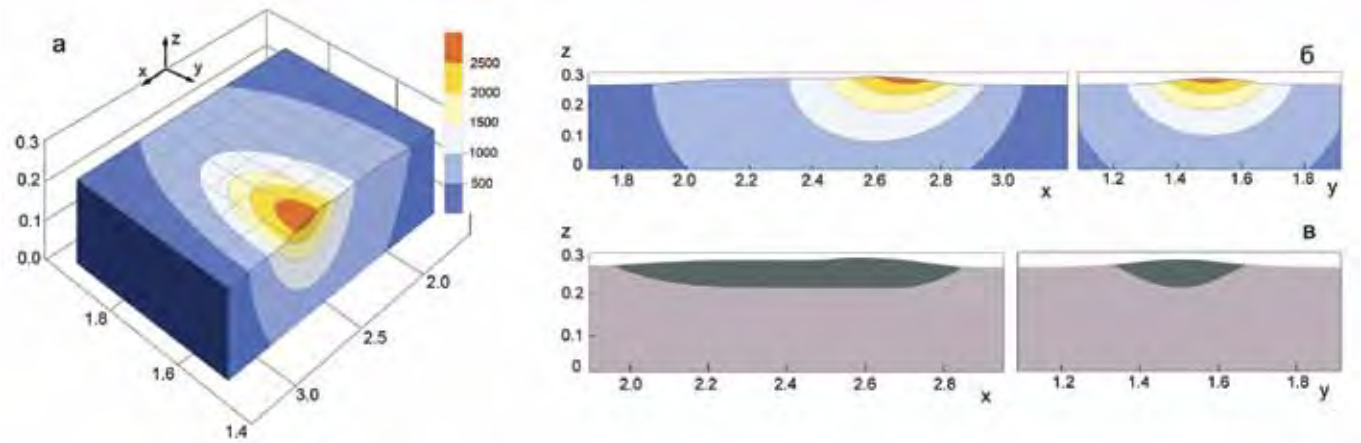


Рис. 2. Результаты расчетов по 3D программе ЛС частиц порошка из Fe. а) 3D распределение температуры; б) распределение температуры в x-z и y-z сечениях; в) контуры спеченного слоя и переплавленной подложки в x-z и y-z сечениях

порошка и сопровождающий его лазерный луч. Распределение потока массы и энергии (поглощаемой подложкой в виде ЛИ или нагретого порошка) имеет гауссов вид

$$F_z = -F_0 \exp\left[-\alpha\left(x - vt\right)^2\right],$$

$$G_z = -G_0 \exp\left[-\alpha\left(x - vt\right)^2\right]$$

Здесь α – параметр, характеризующий ширину пучка частиц и лазерного луча (которые для простоты считаются одинаковыми). В расчетах полагали α=50 см$^{-2}$. Начальная температура подложки T_0=300K.

Численный алгоритм реализован программно на языке Fortran. В качестве объектов исследований были выбраны 1К порошки частиц *Fe*.

По описанной выше методике было проведено исследование пространственно-временной динамики изотерм, свободной поверхности расплава и профилей распределения жидкой и твердой фазы при ЛС порошков для широкого интервала значений параметров ЛИ и потока частиц. Проанализировано влияние потока массы частиц, мощности ЛИ и скорости сканирования на геометрические характеристики спекаемых слоев (проплавления, ширина и высота спекаемого слоя, глубина проплавления).

Результаты численного моделирования полей температуры и профилей спеченных слоев представлены на *рис. 2*. Для расчетов использовались следующие общие параметры: исходные размеры подложки 5×3×0,8 см^3; поглощенная мощность ЛИ: P=1 кВт; скорость сканирования v=0,7 см/с; радиус луча – 0,17 см; первоначальное положение оси сопла: X=2,72 см. Все размеры на графиках в сантиметрах. Скорость потока массы m_p=2 г/мин.

Модель ЛС многокомпонентных порошков методом прямого сканирования

Для моделирования процессов теплопереноса при ЛС многокомпонентных порошков в качестве объекта исследования была выбрана двухкомпонентная (2К) смесь частиц, состоящая из легкоплавкой и тугоплавкой компонент. Предполагалось, что температуры плавления компонентов смеси резко различаются. Наше рассмотрение мы ограничили 2D моделированием изучаемых процессов.

При ЛС 2К порошков падающее излучение расплавляет частицы легкоплавкой компоненты смеси. При этом тугоплавкая компонента и твердая фаза легкоплавкой компоненты образуют каркас, сквозь который просачивается расплавленное вещество легкоплавкой компоненты под действием гравитационных и капиллярных сил. Кроме того, тугоплавкие частицы будут двигаться внутри расплава вниз за счет усадки. При этом сильное влияние на перенос энергии в системе оказывает движение как тугоплавких частиц, так и жидкой фазы. Далее образовавшаяся структура остывает и происходит связывание легкоплавкой компоненты смеси с тугоплавкой.

Пусть φ_L и φ_S есть объемные доли жидкой и твердой фаз легкоплавкой компоненты, соответственно. Объемную долю тугоплавкой компоненты обозначим как φ_H, а газовой компоненты – φ_G. Пористость определим как объемную долю пор, содержащих газ и расплавленную легкоплавкую компоненту, то есть,

$\varepsilon = \varphi_G + \varphi_G$. Очевидно, что в нерасплавленных областях порошковой смеси $\varphi_L = 0$ и пористость $\varepsilon = \varphi_G$.

Предполагается также, что: а) тепловые свойства обоих порошков не зависят от температуры, кроме силы поверхностного натяжения расплава, которая является линейной функцией температуры; б) вклад газа в плотность и теплоемкость порошка можно не учитывать; в) твердые частицы могут приобрести только $\mathbf{v}_S = (0,0,w_S)$ – компоненту скорости.

Математическая модель ЛС в этом случае включает в себя уравнения неразрывности для фазовых насыщенностей компонентов, переноса энергии для двухфазной смеси и гидродинамики (в форме линейного закона Дарси) [10, 11].

Уравнения неразрывности. Уравнение неразрывности для объемной доли тугоплавких частиц, учитывающее проседание порошка в направлении оси z, имеет вид:

$$\frac{\partial \phi_H}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}\left(\phi_H \mathbf{v}_S\right) = 0. \qquad (6)$$

Уравнения неразрывности для объемных долей легкоплавкой компоненты и нерасплавленной тугоплавкой компоненты порошковой смеси может быть записано в виде

$$\frac{\partial \phi_L}{\partial t} + \mathrm{div}\left(\phi_L \mathbf{v}_\mathbf{L}\right) = \dot{\Phi} \qquad (7)$$

$$\frac{\partial \phi_S}{\partial t} + \mathrm{div}\left(\phi_S \mathbf{v}_S\right) = -\dot{\Phi} \qquad (8)$$

($\dot{\Phi}$ – скорость образования жидкой фазы). При записи (7) и (8) учтено, что плотности легкоплавкого порошка и жидкой фазы одинаковы, скорости проседания тугоплавких и легкоплавких (нерасплавленных) частиц одинаковы и равны $\mathbf{v}_S$. Объемные доли удовлетворяют уравнению $\varepsilon + \varphi_S + \varphi_H = 1$.

Уравнение переноса энергии. Пусть $e_H = C_H(T - T_m)$ плотность энтальпии тугоплавкого порошка, $e_S = C_S(T - T_m)$ – плотность энтальпии легкоплавкого порошка, $e_L = C_L(T - T_m) + Q$ – плотность энтальпии жидкой фазы. Здесь C_H, C_S, C_L – соответствующие теплоемкости, $Q = \rho_L \Delta h$ – теплота ФП. Тогда уравнение теплопереноса в 2К смеси порошков можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\phi_H e_H + \phi_L e_L + \phi_S e_S\right) + \mathrm{div}\left(\mathbf{v}_L \phi_L e_L\right) + \mathrm{div}\left[\mathbf{v}_S\left(\phi_H e_H + \phi_S e_S\right)\right] = \mathrm{div}\left(\lambda \nabla T\right) \qquad (9)$$

Первый член левой части уравнения (9) определяет изменение энтропии в единице объеме дисперсной среды, второй и третий члены характеризуют конвективный перенос энергии со скоростями $\mathbf{v}_L$ и $\mathbf{v}_S$.

Закон Дарси. Для описания течения жидкого расплава в порошке можно использовать закон Дарси:

$$\mathbf{v}_L - w_s \mathbf{k} = -\frac{KK_{rl}}{\phi_L \mu}\left(\nabla p_L - \rho_L g \mathbf{k}\right) \qquad (10)$$

где K – проницаемость, K_{rl} – относительная проницаемость, p_l – давление в жидкой фазе, ρ_l – плотность жидкой фазы, g – ускорение свободного падения.

Проницаемость (K) определяется по формуле Кармана-Козени для набора сферических частиц одного размера с пористостью ε: $K = d_p^2 \varepsilon^2 / 180(1-\varepsilon)^2$ (d_p – характерный размер частиц).

Давление в жидкой фазе есть сумма капиллярного и газового давления: $p_L = p_c + p_g$. Капиллярное давление p_c может быть вычислено с помощью функции Левретта [12]: $p_c\left(\Psi, T\right) = a\left(\Psi + b\right)^c \gamma \sqrt{\varepsilon / K}$, где a=0,38, b=0,014, c=0,27- эмпирические константы, $\sqrt{\varepsilon / K}$ – характерный обратный линейный размер пор; γ – коэффициент поверхностного натяжения жидкой фазы легкоплавкой компоненты. Относительная проницаемость определяется как функция насыщения $\psi \equiv \phi_L / \varepsilon$: $K_{rl}\left(\psi\right) = \psi_e^3$, где ψ_e – нормированное насыщение:

$$\psi_e = \begin{cases} \dfrac{\psi - \psi_{ir}}{1 - \psi_{ir}} & \psi > \psi_{ir}, \\ 0 & \psi \le \psi_{ir}. \end{cases}$$

(ψ_{ir} – остаточное насыщение).

Поля температуры и фазовых насыщенностей компонентов

Для численного интегрирования уравнений (6)–(10) в системе отсчета, связанной с лазерным лучом, использовалась подвижная криволинейная расчетная сетка. Сетка образована вертикалями $x_1 = x_o + i\Delta x$ и линиями $s_1 = j\Delta s$ (s – объемная координата тугоплавкой фазы: $s = \int_h^z \phi_H\left(t, x, z'\right) dz'$). Так как в физическом пространстве линии $s(t, x, z) = const$ эволюционируют во времени, то сетка подвижна и криволинейна.

Расчет проводился методом опорных операторов. Данный метод является полностью консервативным

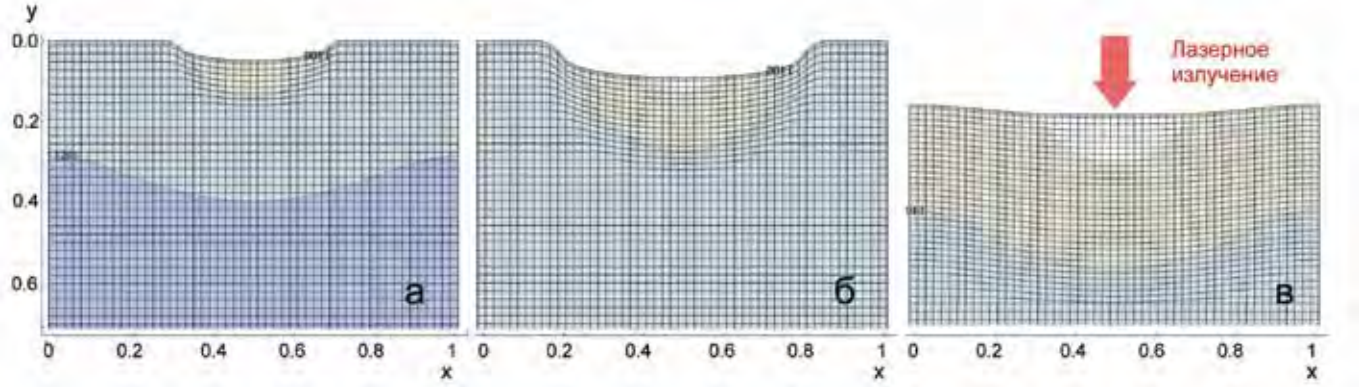


Рис. 3. Пространственное распределение температуры и расчетная сетка, возникающая в различные моменты времени при ЛС смеси Fe-Cu: а) 2,1 с; б) 2,4 с; в) 2,8 с

и позволяет использовать адаптивную нерегулярную сетку, которую удобно использовать из-за движения границы расчетной области. Кроме того, адаптивная сетка по сравнению с прямоугольной, используемой в классическом методе конечных разностей, позволяет существенно экономить на числе узлов без потери точности, т.е. является более оптимальной по потребляемым вычислительным ресурсам. В качестве объекта исследований была выбрана 2К порошковая смесь Fe-Cu, в которой роль легкоплавкой компоненты играет частицы меди ($T_m(Cu) = 1356^0K$, 30% по объему), а тугоплавкой компоненты – частицы железа ($T_m(Fe) = 1789^0K$, 40% по объему). В расчетах использовались следующие значения параметров: пористость смеси: $\varepsilon = 0,4$; поверхностное натяжение легкоплавкой компоненты: $\gamma(Cu) = 1,67$ дин/см; вязкость: $\mu(Cu) = 3,2 \times 10^{-2}$ г/(с·см); теплота плавления: $h_{sL}(Cu) = 2 \times 10^9$ эрг/г; удельная теплоемкость: $c_{pH}(Fe) = 4,5 \times 10^6$ эрг/ (г^0K), $c_{pL}(Cu) = 5,13 \times 10^6$ эрг/(г^0K); плотность: $\rho_H(Fe) = 7,9$ г/см^3; $\rho_L(Cu) = 7,96$ г/ см^3, $\rho_s(Cu) = 8,96$ г/см^3; теплопроводность: $k_H(Fe) = 6,52 \times 10^6$ эрг/ (см·с^0K); начальная температура смеси: $T^0 = 1600^0K$. Средний диаметр частиц Fe d_p = 50 мкм. Мощность луча была равна P=28,5 Вт, а радиус – $R_b = 14$ см. Коэффициент поглощения ЛИ – $\alpha_b = 0,5$.

Типичная расчетная сетка и распределение температуры, возникающие при моделировании ЛС порошковой смеси Fe-Cu в различные моменты времени, показаны на *рис. 3.* Эти рисунки демонстрируют эффект проседания тугоплавкого компонента смеси, к которому «привязана» квазилагранжева сетка.

На *рис. 4.* приведены пространственные распределения объемных долей расплавленного легкоплавкого компонента *а)*, тугоплавкого компонента *б)* и газа *в)* на момент времени t=2,4 с.

Сравнение с экспериментом

Для верификации расчетного модуля ЛС порошков было проведено сравнение результатов численного моделирования геометрических характеристик спекаемого слоя с экспериментальными данными. Численное моделирование ЛС проведено в нескольких режимах, отличающиеся значениями потока

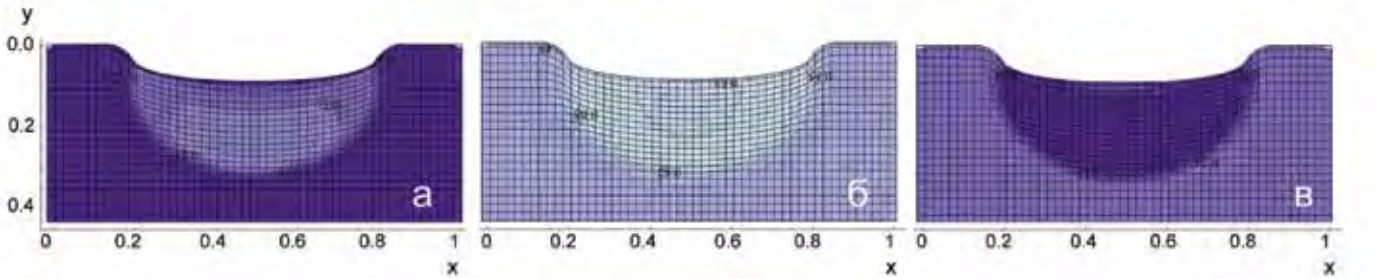


Рис. 4. Пространственное распределение объемных долей а) расплавленного легкоплавкого компонента, б) тугоплавкого компонента, в) газа на момент времени t=2,4 с при ЛС смеси Fe-Cu

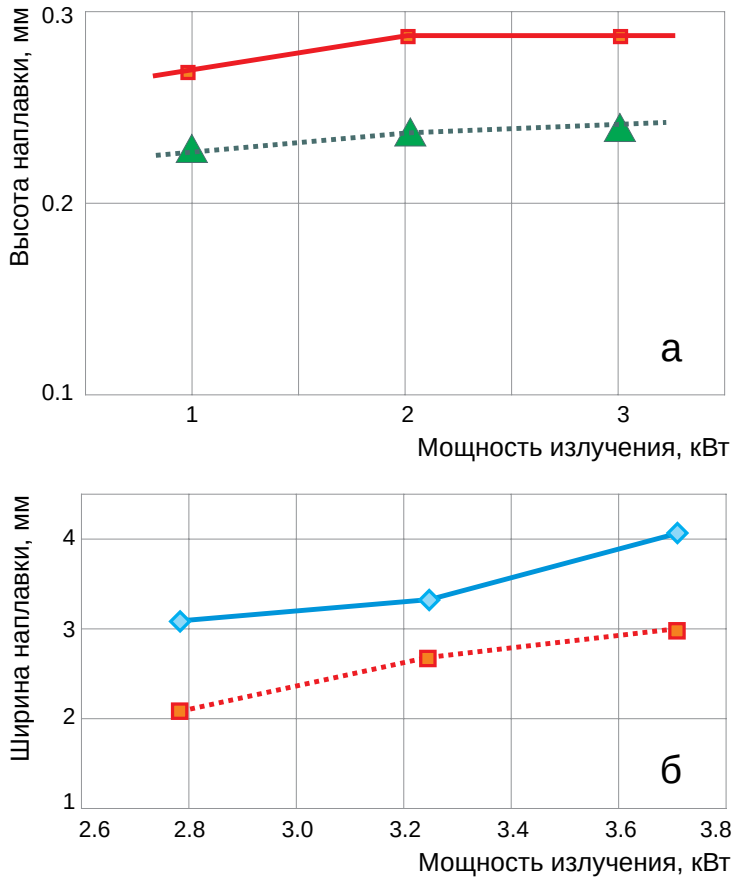


Рис. 5. Зависимость высоты а) и ширины спеченного слоя б) от мощности лазерного луча

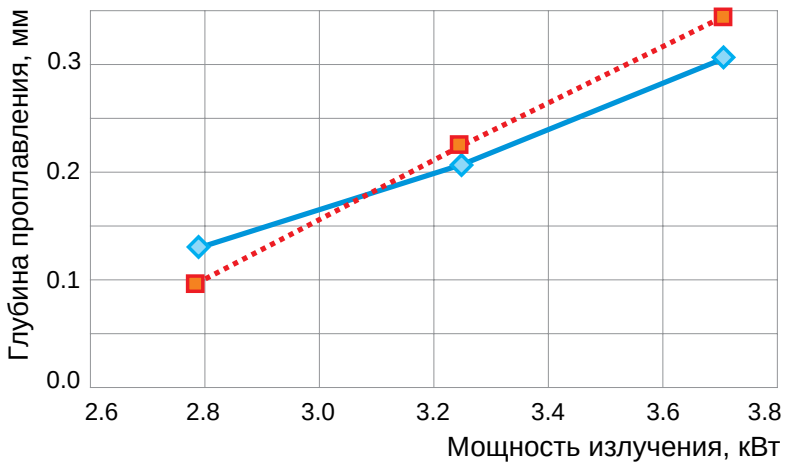


Рис. 6. Зависимость глубины проплавления от мощности лазерного луча

энергии ЛИ и скорости подачи порошка. Моделируется одиночная дорожка до выхода высоты спекаемого слоя на стационар.

Результаты экспериментальных данных (сплошные линии) для высоты и ширины спеченного слоя в зависимости от мощности лазерного луча, при спекании частиц порошка мартенситной стали марки 431 на подложку из углеродистой стали с применением Rofin DY 044 лазера с диодной накачкой, приведены на *рис. 5 а,б*. Скорость потока массы была равна – $\dot{m}$ = 8,9 г/мин, а скорость сканирования луча – v = 40 мм/мин. Зависимость глубины проплавления и степени перемешивания (*"dilution"*) от мощности луча (для аналогичных условий) изображена на *рис. 6 и 7*. На этих же рисунках приведены (пунктир) результаты, полученные численно. Видно, что численные результаты хорошо согласуются с экспериментом. При фиксированной скорости сканирования как высота, так и ширина спеченного слоя с ростом мощности луча возрастают.

При сопоставлении профилей спекаемых слоев распределение поглощенной интенсивности ЛИ представлялось как сумма двух первых фундаментальных мод (40% TEM00 и 60% TEM01) и задавалось формулой

$$q_{las} = \frac{2\alpha_b P}{\pi R_b^2}\left[a + (1-a)\frac{2r^2}{R_b^2}\right]\exp\left(-\frac{2r^2}{R_b^2}\right)$$

где a = 0,4 – доля низшей моды (TEM_{00}). Коэффициент поглощения ЛИ на длине волны 1,06 мкм составлял α_b = 0,6.

На *рис. 8а* показан экспериментальный профиль спеченного слоя, а на *рис. 8б* профиль, полученный при численном моделировании. Видно, что профили практически совпадают, однако моделирование дает немного завышенные результаты, что, по-видимому, связано с игнорированием влияния гидродинамики расплава.

Заключение

Проведено численное моделирование лазерного технологического процесса – ЛС 1К и 2К порошков. Приведена физико-математическая модель процесса и описана методика численного решения. Модель позволяет прогнозировать пространственно-временную динамику процессов тепломассопереноса с одновременным протеканием фазовых превращений при лазерном нанесении на подложку металлических покрытий как при прямом лазерном сканировании слоя

частиц порошка, так и методом инжекции частиц в зону спекания.

В режиме реального времени рассчитана эволюция распределения температуры и профилей спеченных слоев для различных параметров процесса и характеристик ЛИ. Полученные расчетные кривые демонстрируют значительное влияние потока массы частиц, мощности ЛИ и скорости сканирования на динамическое поведение расплава в зоне спекания, геометрические характе-

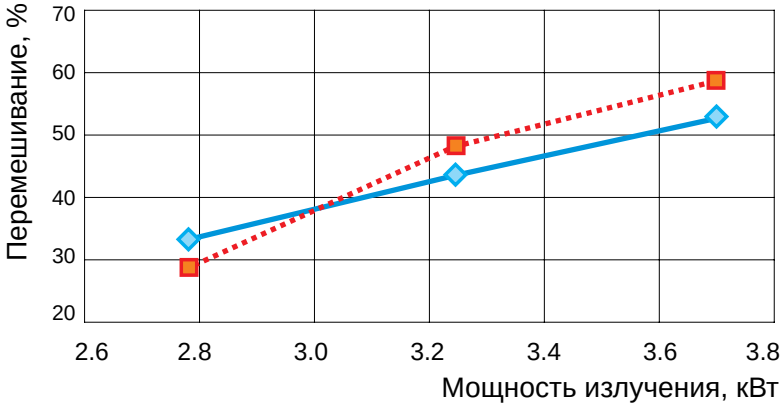


Рис. 7. Зависимость степени перемешивания от мощности лазерного луча

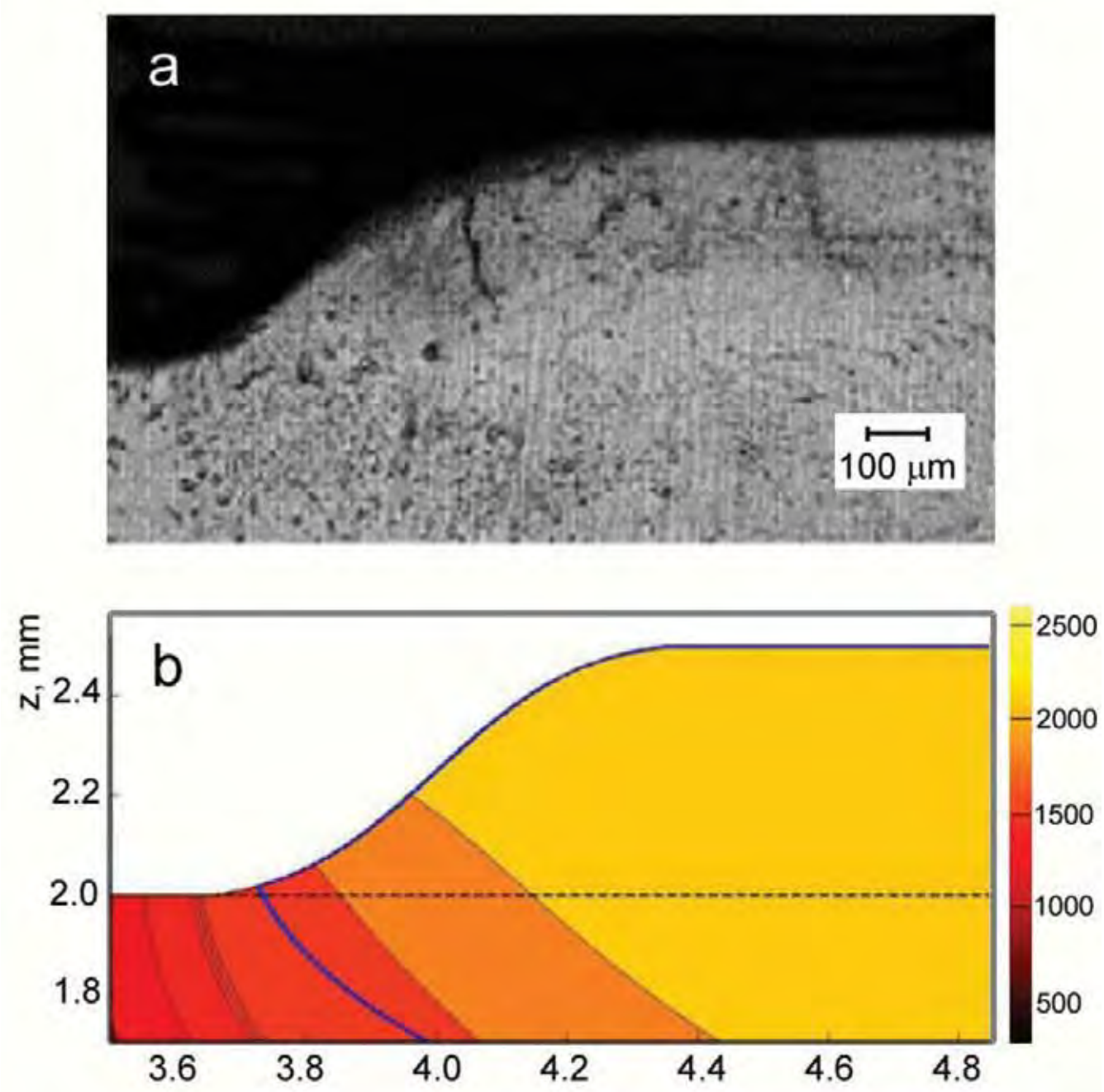


Рис. 8. Сравнение профиля наплавки с экспериментом по спеканию частиц порошка мартенситной стали марки 431: P=0,75 кВт, v=12,7 мм/с, $\dot{m}$ =3 г/мин

ристики спеченного слоя (глубина и ширина зоны проплавления, высота наплавленного слоя).

Для тестирования численных расчетов программного модуля ЛС проведены эксперименты по наплавке одиночных дорожек методом прямого лазерного нанесения металличес-ких порошков на подложки, с последующей диагностикой образцов на установке исследования структуры поверхности NewView 6300 SWLI и другом диагностическом оборудовании. Предсказания разработанных расчетных моделей для ряда важнейших характеристик (профиль, высота, ширина, глубина проплавления, степень перемешивания) наплавленного слоя при ЛС порошков согласуются с экспериментальными данными.

Найденные закономерности поведения характеристик ЛС могут быть использованы для разработки программного обеспечения соответствующей экспериментальной установки процесса по режимам плавления в зависимости от свойств частиц порошка и излучения.

Литература

1. ***Шишковский И.В.***
Лазерный синтез функциональных мезоструктур и объемных изделий – М.: Физматлит, 2009. – С. 424.
2. ***Gladush G.G., Smurov I.***
// Physics of Laser Materials Processing: Theory and Experiment, Berlin, Springer-Verlag. – 2011. – P. 534.
3. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок / Под ред. Панченко В. Я. – М.: Физматлит. – 2009. – С. 664.
4. ***Kruth J.P. ,Wang X., Laoui T., Froyen L.***
Lasers and Materials in Selective Laser sintering. Rapid Prototyping J. – 2003. – V. 23. – PP. 357–371.
5. ***Kumar S.***
Selective laser sintering: a qualitative and objective approach. J. Miner. Met. Mater. Soc. – 2003. – V. 55. – PP. 43–47.
6. ***Agarwala M., Bourell D., Beaman J., Marcus H., Barlow J.***
Direct Selective Laser Sintering of Metals. Rapid Prototyping J. – 1995. – V. 1. – PP. 26–26.
7. ***Das S., Beaman J.J., Wohlert M., Bourell D.L.***
Direct Laser free form Fabrication of High Performance Metal Components. Rapid Prototyping J. – 1998. – V. 4. – PP. 112–117.
8. ***Niu H.J., Chang I.T. H.***
Liquid Phases Sintering of M3/2 High Speed Steel by Selective Laser Sintering. Scr. Mater. – 1998. – V. 3. – PP. 967–972.
9. ***Mirzade F.Kh., Niziev V.G., Panchenko V.Ya., Khomenko M.D., Grishaev R.V, Pityana S., Corney van Rooyen.***
Kinetic approach in numerical modeling of melting and crystallization at laser cladding with powder injection. Physica B: Condensed Matter. – 2013. – V. 423. – PP. 69–76.
10. ***Низьев В.Г. Колдоба А.В., Мирзаде Ф.Х., Панченко В.Я., Повещенко Ю. А., Попов М.В.***
Численное моделирование плавления двухкомпонентных порошков при лазерном спекании // Математическое моделирование. – 2011. – Т. 23, №4. – С. 90–102.
11. ***Низьев В.Г., Мирзаде Ф.Х., Панченко В.Я., Чечеткин В.М., Устюгова Г.В.***
Тепло-массоперенос при лазерном плавлении порошковой смеси // Математическое моделирование. – 2011. – Т. 23, №8. – С. 75–89.
12. ***Zhang Yu., Faghri A., Buckley C. W., Bergman T.L.***
Three-Dimensional Sintering of Two-Component Metal Powders With Stationary and Moving Laser Beams. Transactions of the ASME. – 2000. – V.122. – PP. 150–158.

English

Numerical Modeling of Laser Sintering of Metall Powders*

Vladimir G. Niziev –
Professor, Doctor of Sciences,
Head of Department
Institute on Laser and Information Technologies
(ILIT RAS),
1, Svyatoozerskaya st., Shatura, 140700, Russia
email: niziev@mail.ru

Fikret Kh. Mirzade –
Doctor of Sciences,
Head of Laboratory
Institute on Laser and Information Technologies
(ILIT RAS),
1, Svyatoozerskaya st., Shatura, 140700, Russia
email: fmirzade@rambler.ru

Abstract

A numerical model for laser sintering is developed for studying of the process parameters for a wide range of the characteristics of laser radiation and powder flux. The results of numerical analysis of 3D distribution of the temperature field and profiles of sintered layer are presented for the direct sintering of powders and the sintering with coaxial powder injection.

Keywords: laser radiation; metal microparticles; laser sintering; heat transfer; 3D temperature fields.

References

1. ***Shishkovskii I.V.***
Laser Synthesis of Functional Mesostructures and Volumetric Products) (Moscow: Fizmatlit, 2009).
2. ***Gladush G.G., Smurov I.***
// Physics of Laser Materials Processing: Theory and Experiment, Berlin, Springer-Verlag. – 2011. – 534.
3. Laser Technologies of Materials Processing: Modern Problems of Fundamental Research and Applied Developments / Ed. Panchenko V.Ya. (Moscow: Fizmatlit, 2009).
4. ***Kruth J.P. ,Wang X., Laoui T+., Froyen L.***
Lasers and Materials in Selective Laser sintering. Rapid Prototyping J.– 2003. – Vol. 23. – PP. 357–371.
5. ***Kumar S.***
Selective laser sintering: a qualitative and objective approach. J. Miner. Met. Mater. Soc. – 2003. – V. 55. – PP. 43–47.
6. ***Agarwala M., Bourell D., Beaman J., Marcus H., Barlow J.***
Direct Selective Laser Sintering of Metals. Rapid Prototyping J. – 1995. – V. 1. – PP. 26–26.
7. ***Das S., Beaman J.J., Wohlert M., Bourell D.L.***
Direct Laser free form Fabrication of High Performance Metal Components. Rapid Prototyping J. – 1998. – V. 4. – PP. 112–117.
8. ***Niu H.J., Chang I.T. H.***
Liquid Phases Sintering of M3/2 High Speed Steel by Selective Laser Sintering. Scr. Mater. – 1998. – V.3. – PP. 967–972.
9. ***Mirzade F.Kh., Niziev V.G., Panchenko V.Ya., Khomenko M.D., Grishaev R.V, Pityana S., Corney van Rooyen***
Kinetic approach in numerical modeling of melting and crystallization at laser cladding with powder injection. Physica B: Condensed Matter. – 2013. – V. 423. – PP. 69–76.
10. ***Niziev V.G., Koldoba A.V., Mirzade F.Kh., Panchenko V.Ya., Poveschenko Yu.A., Popov M.V.***
Numerical Modeling of Laser Sintering of Two-Component Powder Mixtures. Mathematical Models and Computer Simulations. – 2011. – V. 3, N 6. – PP. 753–761.
11. ***Niziev V.G., Mirzade F. Kh., Panchenko V.Ya., Chechetkin V.M., Ustyugova G.V.***
Heat and Mass Transfer at Laser Melting of Powder Mixtures. Mathematical Models and Computer Simulations. – 2011. – V. 3, N 6. – PP. 723–731.
12. ***Zhang Yu., Faghri A., Buckley C. W., Bergman T.L.***
Three-Dimensional Sintering of Two-Component Metal Powders With Stationary and Moving Laser Beams. Transactions of the ASME. – 2000. – V. 122. – PP. 150–158.

* *The work was financially supported by RFBR (projects № 09-08-12033-ofi_m; 11-08-93966-SA_a)*

Новые подходы в реализации импульсного лазерного синтеза материалов и структур микро- и нанофотоники*

Новодворский О.А., Лотин А.А., Паршина Л.С., Рыльков В.В., Храмова О.Д.

Синтезированы эпитаксиальные пленки ZnO, $Mg_xZn_{1-x}O$, $Cd_yZn_{1-y}O$, $Zn_{1-x}Co_xO$, $Si_{1-x}Mn_x$, пригодные для создания структур нанофотоники и спинтроники. Для получения тонких пленок, квантовых ям и гетероструктур на их основе использована технология импульсного лазерного осаждения, обеспечивающая бескапельное осаждение и управление энергетическим спектром осаждаемых частиц. При комнатной температуре получена электролюминесценция диодов на гетеропереходах на базе ZnO и лазерный эффект в квантовых ямах $Mg_xZn_{1-x}O$/ZnO при оптической накачке. Разработаны ферромагнитные наноструктурированные материалы на основе кремния и оксида цинка. Тонкие пленки $Zn_{1-x}Co_xO$ демонстрируют ферромагнетизм, который проявляется в намагниченности и аномальном эффекте Холла при температурах выше 100 K. Установлена кластерная природа ферромагнетизма пленок $Zn_{1-x}Co_xO$.

Впервые разработан новый тип наноструктурированных материалов: ферромагнитные пленки на основе кремния $Si_{1-x}Mn_x$ с содержанием Mn_x=0,44–0,6. Пленки $Si_{1-x}Mn_x$ при x=0,52 обладают спиновой поляризацией носителей, термической стабильностью и ферромагнетизмом при комнатной температуре. Полученные методом ИЛО пленки $Si_{1-x}Mn_x$ (x=0,52–0,55) проявляют магнито-оптическую активность и могут быть использованы в качестве магнитоуправляемых оптических переключателей в широкой области спектра 1,5–3,5 eV.

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение, тонкие пленки, оксид цинка, легирование пленок ZnO, квантовые ямы и гетероструктуры, светоизлучающие диоды на базе ZnO, ферромагнитные полупроводниковые пленки, наноразмерные кластеры, нестехиометричесие сплавы $Si_{1-x}Mn_x$, аномальный эффект Холла, магнетосопротивление.

* *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-02-12108-офи_м, 09-07-12151-офи_м, 09-07-00208а, 11-02-12200-офи_м, 11-07-12050-офи_м, 11-07-00359а, 12-02-33022 мол_а_вед, 09-08-00291а.)*

Введение

В институте проблем лазерных и информационных технологий РАН (ИПЛИТ РАН) ведутся работы по синтезу тонкопленочных материалов и наноразмерных структур, перспективных для создания материалов и тонкопленочных устройств фотоники, спинтроники, опто- и микроэлектроники методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО). В ИПЛИТ РАН разработаны технологии ИЛО тонких пленок нанометровых толщин оксидов металлов, разбавленных магнитных полупроводников, квантовых ям и гетероструктур с использованием механической сепарации осаждаемых частиц по скорости [1, 2] и при осаждении на скрещенных пучках, что позволило полностью устранять капли на растущей пленке [3, 4]. Использовался также теневой метод бескапельного осаждения пленок [5], однако его эффективность меньше, чем метод осаждения на скрещенных пучках. В ИПЛИТ РАН, в том числе, и в рамках выполнения проектов РФФИ, разработан модифицированный метод ИЛО на скрещенных пучках, который позволяет управлять энергией осаждаемых частиц в широком диапазоне [3] и создано устройство для ИЛО с возможностью оперативного управления энергетическим спектром осаждаемых частиц в процессе роста. Это позволяет изменять

НОВОДВОРСКИЙ Олег Алексеевич
доктор физико-математических наук, заведующий лаборатории наноструктур и тонких пленок Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

ЛОТИН Андрей Анатольевич
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

ПАРШИНА Любовь Сергеевна
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

РЫЛЬКОВ Владимир Васильевич
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заместитель руководителя лаборатории, Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

ХРАМОВА Ольга Дмитриевна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории наноструктур и тонких пленок, Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

свойства напыляемых пленок, в частности, состав, параметры кристаллической решетки, морфологию поверхности [6].

Объединение магнитных и полупроводниковых свойств в одном материале открывает огромные перспективы, как с прикладной точки зрения, так и для фундаментальных исследований. В рамках проекта РФФИ 09-02-12108-офи_м было показано, что для одновременного достижения высоких температур Кюри и спиновой поляризации носителей в двухфазных системах важен не только суммарный магнитный момент нанокластеров, но существенны структура, состав и малость размера кластеров (до~1 нм), приводящие к усилению и локализации атомного магнитного момента. Существенную роль также играют параметры полупроводниковой матрицы, в частности, достаточно высокая концентрация носителей заряда, благодаря которым может осуществляться непрямой обмен между кластерами и устанавливаться глобальный ферромагнетизм, сопровождаемый наличием спиновой поляризации носителей заряда. Выяснение условий формирования магнитных нанокластеров в $Si_{1-x}Mn_x$ и $Zn_{1-x}Co_xO$ методом ИЛО было основной идеей работ по проектам РФФИ 11-02-12200-офи_м и 11-07-12050-офи_м. Это потребовало исследования физических и химических процессов (энергия частиц в факеле, температура роста, послеростовой отжиг), обусловливающих формирование в силицидах марганца и оксиде цинка массивов магнитных нановключений, содержащих атомы 3d переходных металлов (Mn, Co) при достаточно высокой концентрации носителей заряда в матрице ($>10^{19}$ см$^{-3}$). В матрицах переменного состава все эти процессы оказывают влияние на фазовый состав и кристаллическую структуру нанокластеров [7] и позволяют управлять магнитными свойствами структур при изменении условий их получения. Недавно сообщалось о наблюдении ферромагнетизма, инициированного носителями заряда по РККИ механизму, с температурой Кюри Tc ~ 300 К для однородно легированных слоев $Si_{1-x}Mn_x$ (x=2,6 ат.%), полученных дуговой плавкой, которые были дополнительно легированных бором [8]. Ранее также сообщалось о наблюдении высокотемпературного ферромагнетизма пленок $Si_{1-x}Mn_x$, полученных другими методами – поочередным нанесением тонких слоев Mn и Si с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии [9], имплантацией ионов Mn в Si, обеспечивающих формирование приповерхностных слоев $Si_{1-x}Mn_x$ с x~1 % [10]. Эти результаты, однако, основаны на изучении только намагниченности объектов, которая не может однозначно указывать на наличие спиновой поляризации носителей в магнитных полупроводниковых системах [11]. При этом эффект Холла может иметь обычный линейный характер, как в немагнитном полупроводнике в отсутствие спиновой поляризации носителей. Очевидно, что такие магнитные полупроводники не могут быть использованы в качестве инжекторов спина в немагнитные полупроводники при создании устройств спинтроники.

При выполнении работ по проектам РФФИ 11-02-12200-офи_м и 11-07-12050-офи_м впервые показана возможность создания методом ИЛО пленок $Si_{1-x}Mn_x$, по составу близких к силициду MnSi (x~0,5), обладающих ферромагнетизмом при температурах выше комнатной (для MnSi температура Кюри Tc=30 К). Ранее высокие значения Tc (до~800 К) наблюдались в $Si_{1-x}Mn_x$ слоях, полученных ионной имплантацией Mn в Si [12]. Однако, аномальный эффект Холла в них отсутствовал.

Тонкие пленки и гетероструктуры на базе ZnO

Для создания наноразмерных структур оптоэлектронных приборов в видимой и УФ областях спектра используются широкозонные полупроводники. Среди них особое место, благодаря своим уникальным свойствам, занимает оксид цинка. Благодаря большой ширине запрещенной зоны (3,37 эВ) при комнатной температуре, а также большой ширине полосы оптического усиления 300 см$^{-1}$ (для GaN эта величина равна 100 см$^{-1}$) ZnO является перспективным материалом для тонкопленочных ультрафиолетовых светодиодов и лазеров. В сплавах ZnO с некоторыми оксидами, например, с MgO или BeO, край фундаментальной полосы поглощения сдвигается в синюю область, что обеспечивает возможность продвижения генерации в УФ область.

Энергия связи экситона 60 мэВ в ZnO максимальна для бинарных полупроводников (для сравнения энергия связи экситона в GaN – 25 мэВ, в ZnSe – 20 мэВ), поэтому созданные на основе этого мате-

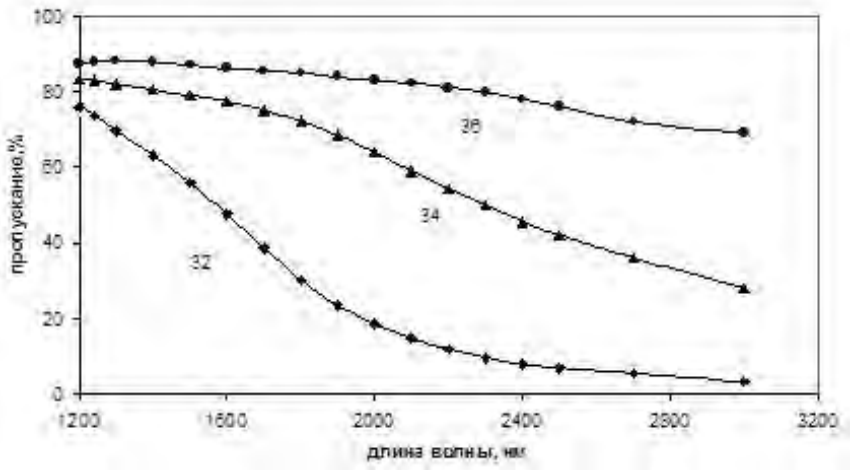


Рис. 1. Поглощение пленок ZnO в инфракрасной области спектра для различных уровней легирования галлием: 32–2,5 %, 34–0,5 %, 36–0,125 %

риала оптоэлектронные устройства смогут работать при температурах окружающей среды выше 700°С. Экситон-экситонное рассеяние, благодаря большому сечению, может играть важную роль при решении задач создания лазеров. Для реализации таких устройств необходимы эпитаксиальные пленки предельно высокого качества.

Для успешного создания светоизлучающих устройств на базе ZnO в виде p-n переходов или оптоэлектронных устройств на гетероструктурах с применением ZnO необходимы тщательные исследования свойств легированных пленок ZnO. Легирование элементами третьей группы алюминием, галлием, индием позволяет получить пленки ZnO n-типа с высокой удельной проводимостью. Легирование элементами пятой группы может обеспечить получение пленок ZnO p-типа. Эти работы выполнялись в рамках проектов РФФИ 09-07-00208а, 12-02-33022 мол_а_вед. Установлено влияние уровня легирования галлием и технологических параметров метода импульсного лазерного осаждения на оптические и структурные характеристики пленок ZnO [13]. По спектрам пропускания получаемых пленок установлено влияние легирования на сдвиг края фундаментальной полосы поглощения. Положение границы фундаментальной полосы поглощения и наклон кривой пропускания зависит от уровня легирования галлием. При концентрации Ga<1 % наклон кривой резок и с увеличением уровня легирования изменение наклона незначительно, а при больших концентрациях наклон становится более пологим. Нами показано, что увеличение концентрации Ga приводит к увеличению ширины запрещенной зоны пленок ZnO. Это явление сильнее проявляется на отожженных в кислороде пленках, где устраняются дефекты вакансий кислорода и сохраняются только дефекты, связанные с концентрацией включений и их пространственной неоднородностью. Существенно различается поглощение пленок ZnO от концентрации галлия и в инфракрасной области спектра. Это продемонстрировано на *рис. 1.*

Уровень пропускания определяется концентрацией носителей в зоне проводимости. Поэтому с увеличением уровня легирования пропускание уменьшается. Отжиг увеличивает пропускание пленок. Это связано с изменением концентрации носителей в пленке в результате отжига благодаря снижению концентрации дефектов. Для всех концентраций Ga при отжиге Eg пленок ZnO уменьшается [14].

Фотолюминесценция (ФЛ) полученных нами пленок при комнатной температуре характеризуется интенсивным пиком в ультрафиолетовой области и пренебрежимо слабой люминесценцией в зеленой области. Измерения ФЛ проводили при комнатной температуре с использованием непрерывного He–Cd лазера (λ=325 нм) в качестве источника возбуждения. Наблюдаемая у пленок ZnO эффективная экситонная люминесценция, характеризующаяся нелинейным усилением с очень низким порогом возбуждения даже при комнатной температуре, вызывает большой интерес к ZnO, как к материалу для реализации эффективного экситонного лазера в ближнем УФ диапазоне при комнатной температуре. Сигнал ФЛ определяется излучением донорно связанных экситонов и возрастает с увеличением концентрации доноров при увеличении легирования от 0 до 1,25 ат.%. Уменьшение амплитуды сигнала при дальнейшем увеличении уровня легирования вызвано тушением ФЛ при возрастании концентрации дефектов с увеличением степени легирования. Тушение ФЛ могут вызывать пьезоэлектрические поля, возникающие в пленках ZnO при увеличении уровня легирования в результате локального образования микрофаз Ga_2O_3.

Для создания пленок p-типа применялось легирование азотом, фосфором и солегирование галлием и азотом. Легирование азотом про-

водилось следующими способами: только из газовой фазы в атмосфере буферных газов N_2, N_2O, NH_3, содержащих азот; только из твердой фазы при введении в мишень Zn_3N_2; из твердой и газовой фазы; методом солегирования при одновременном введении в мишень оксида цинка акцептор- и донорсодержащего химического соединения GaN в буферной атмосфере азотсодержащих газов. Показано, что метод ИЛО позволяет внедрять азот на уровне до 8,5%[14]. Максимальную амплитуду ФЛ 389 нм демонстрировали пленки ZnO, напыляемые из мишеней с содержанием GaN 1 ат.% в атмосфере N_2O при давлении 5×10^{-4} Торр.

Для пленок ZnO:P с различными уровнями легирующей добавки фосфида цинка Zn_3P_2 (до 1 ат. %) показано, что непосредственно после напыления УФ пик ФЛ акцепторного уровня фосфора 388 нм при комнатной температуре наблюдается только у пленок с концентрацией фосфора не выше 0,05 ат. %. В пленке с содержанием P:O – 1 ат. % ФЛ отсутствует во всем исследуемом участке спектра. Пленка с содержанием P:O – 1 ат. % не люминесцирует даже при температуре 10 К. Это говорит о том, что при концентрации 1 ат. % фосфора подавляется ФЛ акцепторно связанных уровней компенсационными дефектами из-за высокой концентрации фосфора [15].

Управление шириной запрещенной зоны Eg в полупроводниках является одной из важнейших задач при создании различных гетероструктур и конструировании оптоэлектронных устройств на их основе. Увеличение Eg в полупроводниках AIIBVI может быть достигнуто посредством частичного замещения элементов A вышестоящими элементами той же группы периодической системы химических элементов, а уменьшение – нижестоящими. Были получены две серии пленок $Cd_yZn_{1-y}O$ и $Mg_xZn_{1-x}O$, сохраняющие кристаллическую структуру вюрцита в диапазоне значений x=0÷0,35 и y=0÷0,3 [16]. Увеличение содержания магния в пленках $Mg_xZn_{1-x}O$ приводит к монотонному сдвигу края фундаментальной полосы поглощения пленок в синюю область, при этом Eg возрастает от 3,3 эВ до 5,72 эВ *(рис. 2)*. Край фундаментальной полосы поглощения пленок $Cd_yZn_{1-y}O$ при увеличении y, напротив, сдвигался в красную область спектра, и ширина запрещенной зоны Eg достигала значения 2,51 эВ при концентрации кадмия 30 ат.%. Пленки $Mg_xZn_{1-x}O$ и $Cd_yZn_{1-y}O$ имеют резкий край фундаментальной полосы поглощения вплоть до значения x=0,35 и y=0,3 *(рис. 2а)*.

Из анализа зависимостей изменения параметра кристаллической решетки a и ширины запрещенной зоны Eg *(рис. 2б)* пленок $Cd_yZn_{1-y}O$ и $Mg_xZn_{1-x}O$ от концентрации в них Cd и Mg можно видеть, что метод ИЛО позволяет выращивать ненапряженные ($\Delta a/a\leq1\%$) гетероструктуры $Cd_yZn_{1-y}O/Mg_xZn_{1-x}O$ с различием ширины запрещенной зоны между $Cd_yZn_{1-y}O$ и $Mg_xZn_{1-x}O$ до 1,3 эВ [16].

Методом ИЛО получены множественные квантовые ямы (МКЯ) $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ при 0<x>0,45 с различной шириной КЯ L_w=(70÷0,7) нм. МКЯ $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$, выращенные методом ИЛО, характеризуются высоким структурным качеством и имеют резкие ин-

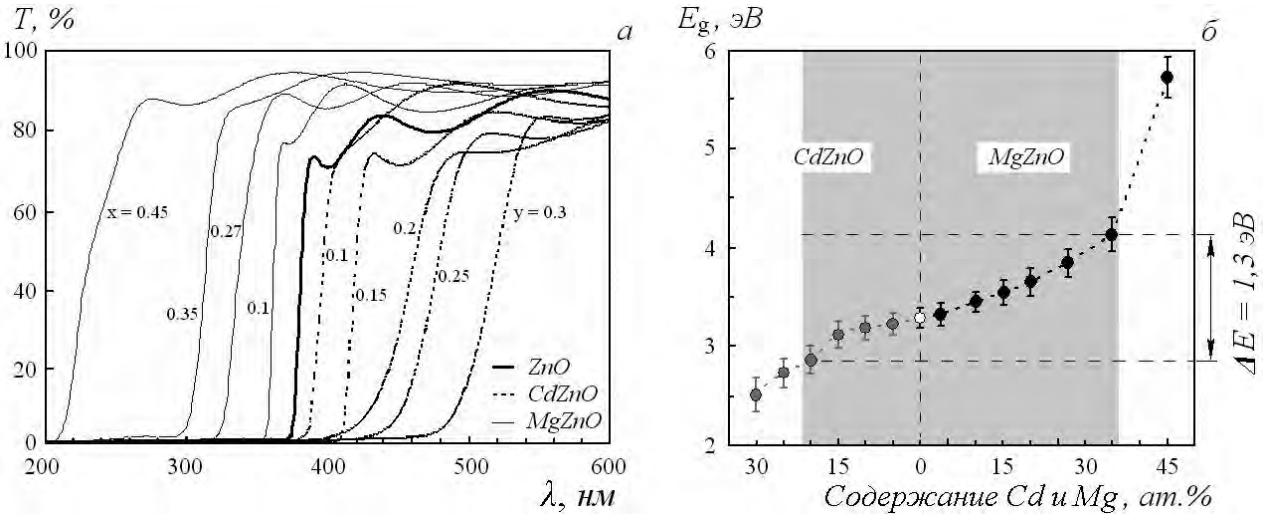


Рис. 2. а) – спектры поглощения пленок $Cd_yZn_{1-y}O$ и $Mg_xZn_{1-x}O$ для различных концентраций Cd и Mg. б) – ширина запрещенной зоны Eg пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ и $Cd_yZn_{1-y}O$ в зависимости от концентрации в них Mg и Cd. Выделенное цветом – область согласования параметра решетки a $Cd_yZn_{1-y}O$ и $Mg_xZn_{1-x}O$ в пределах 1% [16]

терфейсы. Установлен монотонный синий сдвиг положения УФ пика излучения МКЯ $Mg_{0,18}Zn_{0,82}O/ZnO$ и $Mg_{0,27}Zn_{0,73}O/ZnO$ в зависимости от ширины ямы, который характеризует квантоворазмерый эффект в двумерных структурах $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ [17]. По зависимостям интенсивности ФЛ МКЯ от обратной температуры была определена энергия активации экситона в МКЯ от ширины ямы Lw. Энергия активации экситона в МКЯ $Mg_{0,18}Zn_{0,82}O/ZnO$ возрастала с уменьшением ширины квантовой ямы вплоть до значения Lw=1,95 нм, после чего наблюдался ее резкий спад. Максимальное значение энергии активации экситона в квантовых ямах $Mg_{0,18}Zn_{0,82}O/ZnO$ почти в 1,5 раза превышала энергию активации экситонов для объемного ZnO.

Получено вынужденное излучение (лазерный эффект) в квантовых ямах и электролюминесценция диодов на гетеропереходах на базе ZnO. Явление вынужденного излучения в МКЯ установлено по зависимости интенсивности ФЛ от плотности мощности возбуждающего излучения при накачке эксимерным KrF лазером. На *рис. 3а* представлены спектры ФЛ при комнатной температуре МКЯ $Mg_{0,27}Zn_{0,73}O/ZnO$ с шириной ямы L_w=5,2 нм при импульсной накачке в диапазоне интенсивностей P от 0 до 400 кВт/см^2.

Вынужденное излучение наблюдалось в квантовых ямах $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ в диапазоне значений L_w=1,5÷6,8 нм. Интенсивность этих линий в отличие от интенсивности спонтанного излучения слабо зависит от температуры. Нами получены светоизлучающие гетероструктуры на основе оксида цинка [1]. Для этого на выращенных методом MOCVD пленках *p*-GaN:Mg (0,1 ат.%) толщиной ~500 нм с концентрацией дырок p=8,8×10^{17} см$^{-3}$ методом ИЛО при плотности энергии лазерного излучения на мишени 4 Дж/см^2 через контактные кремниевые маски выращивались три различные мезаструктуры размером 400×400 мкм: пленка ZnO:Ga n-типа, пленка ZnO:Ga *n*-типа через промежуточный слой нелегированного оксида цинка *n*-ZnO(400нм)/*i*-ZnO (50нм) и двойная гетероструктура *n*-ZnO(400нм)/*n*-$Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$(200нм)/*i*-$Cd_{0,2}Zn_{0,8}O$ (200нм). Для уменьшения шероховатости поверхности пленок и снижения плотности дислокаций они подвергались высокотемпературному отжигу в атмосфере кислорода при температуре до 1100°C. Было установлено, что минимальная шероховатость поверхности (R_Z=1 нм) достигается при температуре отжига 1000°C [17]. Рентгеноструктурные исследования пленок показали, что рассогласование параметров кристаллической решетки пленок ZnO и $Mg_{0,18}Zn_{0,82}O$ не превышало 0,66 % [18]. ВАХ диодных гетероструктур *n*-ZnO/*p*-GaN, *n*-ZnO/*i*-ZnO/*p*-GaN и *n*-ZnO/*n*-$Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$/*i*-$Cd_{0,2}Zn_{0,8}O$/*p*-GaN имеют выпрямляющий характер. Минимальная плотность тока, при которой была зарегистрирована электролюминесценция диода *n*-ZnO/*p*-GaN, составила J_{th}=1,35 А/ см^2. Пик электролюминесценции для *n*-ZnO/*i*-ZnO/*p*-GaN светодиода наблюдался на длине волны λ=382 нм, а пороговая плотность тока составила J_{th}=2 А/см^2. Несмотря на высокое прямое напряжение светодиода *n*-ZnO/*n*-$Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$/*i*-$Cd_{0,2}Zn_{0,8}O$/*p*-GaN, его пороговый ток оказался самым низким J_{th}=0,48 А/см^2. Снижение порогового тока обусловлено увеличением квантовой эффективности светодиода на основе двойной гетероструктуры по сравнению с *p-n* и *p-i-n* светодиодами. Сравнение спектров ФЛ $I_{PL}(\lambda)$ пленок *n*-ZnO, *n*-$Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$, *i*-$Cd_{0,2}Zn_{0,8}O$ и *p*-GaN и ЭЛ структур показало, что основная доля излучательной рекомбинации электрон-дырочных пар в *n*-ZnO/*p*-GaN светодиоде происходит в *p*-GaN слое. Это обусловлено более высокой подвижностью электронов в *n*-ZnO слое по сравнению с подвижностью дырок в *p*-GaN, что приводит к пре-

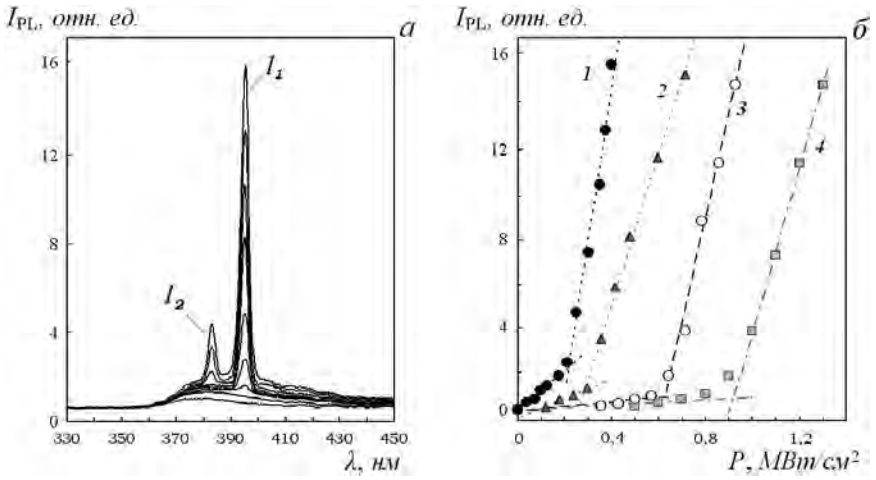


Рис. 3. *а) – спектры ФЛ МКЯ $Mg_{0,27}Zn_{0,73}O/ZnO$ с шириной ямы L_w=5,2 нм при возбуждении эксимерным KrF-лазером в диапазоне мощности накачки P=0÷400 кВт/см^2. б) – зависимости интенсивности линии вынужденного излучения I_1 МКЯ $Mg_{0,27}Zn_{0,73}O/ZnO$ от мощности накачки P для разных ширин ямы: 1 – L_w=5,2 нм, 2 – L_w=2,6 нм, 3 – L_w=1,5 нм и 4 – L_w=6,8 нм*

вышению диффузии электронов в *p*-слой по сравнению с диффузией дырок в *n*-ZnO.

Оптические и магнитные свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO$

Одним из важнейших направлений современной полупроводниковой спинтроники является поиск и исследования новых магнитных полупроводниковых систем, сохраняющих спиновую поляризацию носителей при повышенных температурах. Предполагается, что оксид цинка, легированный переходными 3d металлами, может быть ферромагнитным с температурой Кюри выше комнатной температуры, что делает этот материал привлекательным для полупроводниковой спинтроники. При внедрении ферромагнитных нанокластеров и при относительно высоких значениях концентрации носителей заряда (>10^{20}, $см^{-3}$) в полупроводниковой матрице ожидается заметное взаимодействие носителей с магнитными нанокластерами, приводящее к их спиновой поляризации.

В рамках выполнения проектов РФФИ 09-02-12108-офи_м, 09-07-12151-офи_м, 11-07-12050 офи-м получены и исследованы оптические и магнитные свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0,05–0,45) [19]. Пленки формировали на подложках сапфира с-ориентации методом ИЛО с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости и управлением энергетическим спектром ионов лазерного факела [3]. Установлено, что в полученных пленках концентрация электронов превышает 10^{20} $см^{-3}$. На *рис. 4* представлены спектры пропускания и поглощения пленок $Zn_{1-x}Co_xO$. В спектрах поглощения отчетливо видны 3 пика вблизи 1,87; 2 и 2,17 эВ, которые соответствуют поглощению ионами кобальта Co^{2+} [20].

Пленки демонстрируют ферромагнетизм в намагниченности и аномальном эффекте Холла при температурах выше 100 К. Знак АЭХ в пленках оказался положительным и противоположным знаку нормального эффекта Холла, что указывает на кластерную природу ферромагнетизма пленок $Zn_{1-x}Co_xO$. В тонких пленках $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0,2) толщиной d=60 нм выявлен сильный гистерезис в магнетосопротивлении для поля ориентированного перпендикулярно плоскости пленок, что указывает на их перпендикулярную магнитную анизотропию. Такая анизотропия может быть связана со структурированностью слоев («вытянутостью» кластеров вдоль оси роста пленок из-за напряжений в них), усиливает их ферромагнетизм и важна для приложений магнитных полупроводниковых пленок в спинтронике. Полевая зависимость продольного сопротивления Rxx (B) для пленки $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0,2) толщиной d=60 нм представлена на *рис. 5а*. Видно, что магнетосопротивление является отрицательным. Такое поведение магнетосопротивления (МС) присуще гранулированным металлам в условиях спин-зависящего рассеяния носителей заряда, когда величина МС пропорциональна M^2 (M – намагниченность). Сопротивление в этом случае уменьшается при параллельной ориентации магнитных моментов гранул и максимально при M_Σ=0, т. е. в поле H=Hc. На *рис. 5б* для сравнения показана также полевая зави-

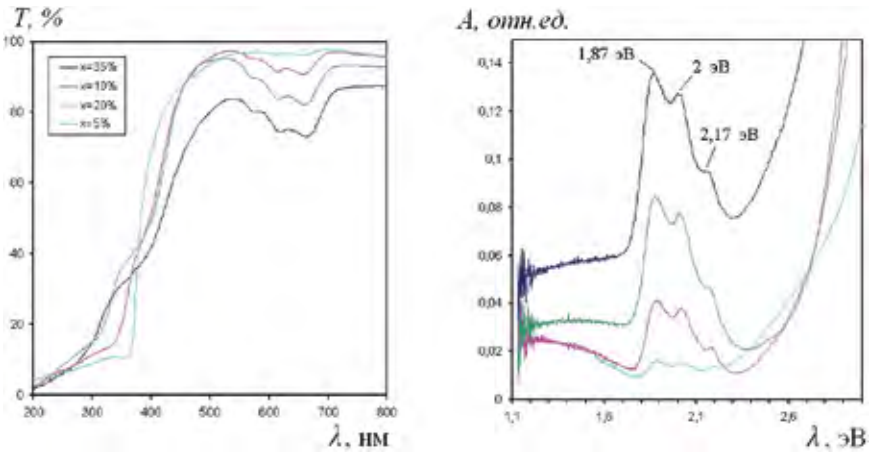


Рис. 4. Спектры пропускания (слева) и поглощения (справа) пленок $Z_{n1-x}Co_xO$ с содержанием Co x~35, 20, 10 и 5 ат.%

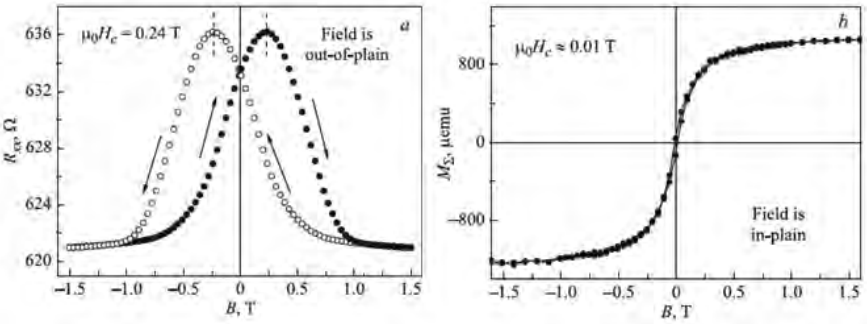


Рис. 5. Магнитополевые зависимости продольного сопротивления Rxx в поле, а) перпендикулярном пленке, и б) магнитного момента M_Σ в поле, параллельном пленке, для образца $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0,2, P=4 10^{-6} Торр) толщиной d=60 нм. Температура измерений T=40 K

симость магнитного момента M_{Σ}(B), полученного для поля в плоскости пленки. Из сравнения зависимостей Rxx (B) и M_{Σ} (B) видно, что коэрцитивное поле в гистерезисе Rxx (B) достигает 2,4 кЭ, тогда как в намагниченности величина H_c не превышает 100 Э.

Это свидетельствует о перпендикулярном направлении магнитной анизотропии, которое в металл-диэлектрических нанокомпозитах часто связано с вытянутостью гранул вдоль оси роста пленки. Причиной такой структуры в нашем случае могут являться механические напряжения, возникающие в тонких пленках в отсутствие буферных слоев из-за рассогласования решеток подложки и пленки. Отметим, что гистерезис зависимости Rxx (B) для тонких образцов наблюдался вплоть до 130 K.

Магнитные и транспортные свойства пленок $Si_{1-x}Mn_x$ с x≈0,5

Одним из значимых направлений полупроводниковой спинтроники является создание и исследование магнитных систем, обладающих спиновой поляризацией носителей при повышенных температурах и относительно высоким удельным сопротивлением, подобным сильно вырожденным полупроводникам ($\rho=10^{-4}$–10^{-3}Ом•см). В последнее время значительное внимание уделяется созданию и исследованиям свойств магнитных полупроводниковых систем на основе элементов IV группы, в частности, сплавов $Si_{1-x}Mn_x$. Такие материалы, в частности, при x≈0,5, привлекательны в плане создания элементов спинтроники, легко интегрируемых в существующую микроэлектронную технологию [21]. В рамках проектов РФФИ №№ 09-02-12108, 09-07-12151, 11-07-00359, 11-07-12050, 11-02-12200 разработан новый тип наноструктурированных материалов: ферромагнитные пленки на основе кремния $Si_{1-x}Mn_x$ с составом x≈0,5, обладающие высокой термической стабильностью (до 300–400°C) и ферромагнетизмом при комнатной температуре. Пленки $Si_{1-x}Mn_x$ толщиной 55–70 нм с содержанием Mn x=0,44–0,6 получены методом ИЛО с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости. Было установлено, что дефекты с локальными магнитными моментами образуются в $Si_{1-x}Mn_x$ при незначительном избыточном содержании Mn (x≤0,55). Обеднение пленок марганцем на величину –0,05 приводит к практически полному подавлению ФМ порядка. В образце с небольшим избытком Mn (x=0,52) концентрация носителей заряда (дырок) в пленках падает более чем на порядок в сравнении с монокристаллическим MnSi, а температура Кюри начинает превышать 300 K *(рис. 6)*.

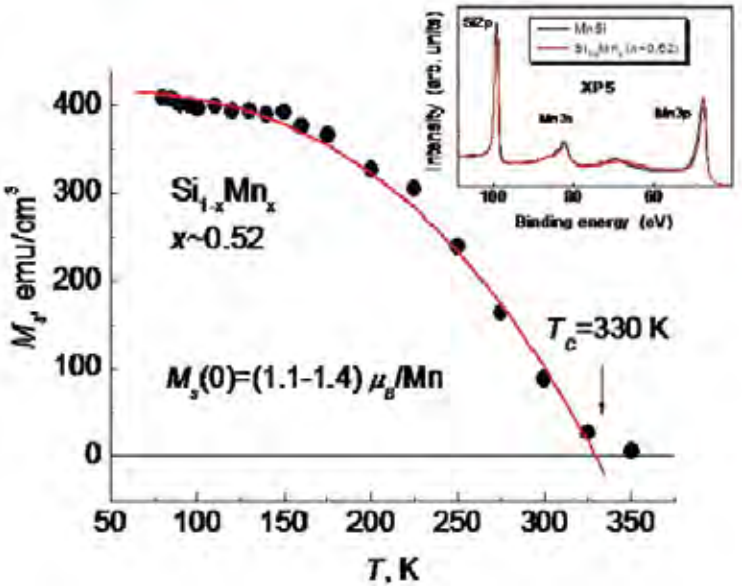


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности насыщения M_s для $Si_{1-x}Mn_x$ (x≈0,52). Сплошная линия – расчетная зависимость Ms(T). На вставке – данные РФЭС, демонстрирующие избыток M_n в пленке

Несмотря на заметную дефектность пленок $Si_{1-x}Mn_x$ даже при x≈0,52, вытекающую из данных рентгеновских измерений, подвижность дырок в них μ=(20–32,5) см^2/В·с в области температур 5–150 K *(рис. 7)* выше, чем в MnSi (μ=2–28 см^2/В·с при T=4,2–60 K).

Рост подвижности дырок связывается с разрушением в нестехиометрическом материале кондовских или спин-поляронных резонансов, вследствие одновременного падения концентрации дырок и усиления эффектов их некогерентного рассеяния на магнитных дефектах. Наличие подобных резонансов, предположительно имеющих место в MnSi, сильно увеличивает эффективную массу носителей заряда в данном материале (до 17 m_0 при T=10 K [22]). Сравнительные исследования аномального эффекта Холла и поперечного эффекта Керра (ТКЕ) в пленках $Si_{1-x}Mn_x$ (x=0,52–0,55) показали наличие высокотемпературно-

го ферромагнитного упорядочения в исследуемых образцах. ТКЕ определяется магнито-оптическими и оптическими параметрами среды. Величина ТКЕ $\delta p=\Delta I/I_0$, определяет относительное изменение интенсивности отраженного света, вызванного намагниченностью образца во внешнем магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости падения света. Проведенные в [22] расчеты показывают, что полученные методом ИЛО пленки $Si_{1-x}Mn_x$ (x=0,52–0,55) проявляют магнетооптическую активность, и могут быть использованы в качестве магнитоуправляемых оптических переключателей в широкой области спектра 1,5–3,5 eV *(рис. 8)*.

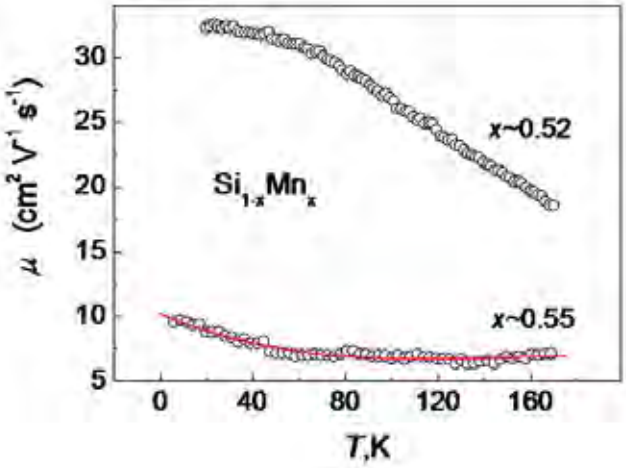


Рис. 7. *Зависимости подвижности носителей заряда μ от температуры для $Si_{1-x}Mn_x$ образцов с x≈0,52 и x≈0,55*

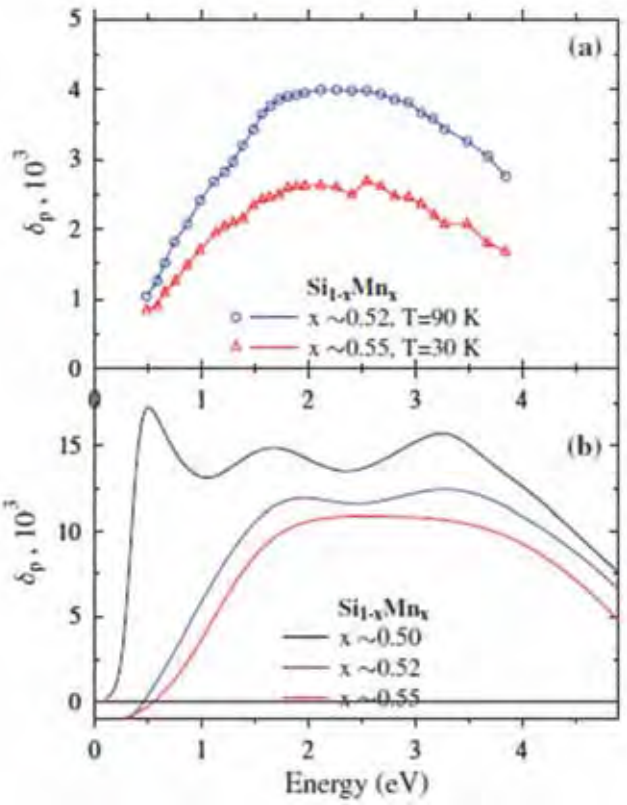


Рис. 8. *Экспериментальные а) и расчетные б) спектры ТКЕ в $Si_{1-x}Mn_x$. Угол падения света φ=68⁰*

Заключение

Для обеспечения возможности управления изменением свойств напыляемых пленок, в частности, составом, параметрами кристаллической решетки, морфологией поверхности в ИПЛИТ РАН разработан модифицированный метод ИЛО, который позволяет в широком диапазоне управлять энергией осаждаемых частиц и обеспечивает бескапельный режим осаждения. Исследовано влияние технологических параметров метода ИЛО на оптические и структурные характеристики пленок ZnO, квантовых ям и гетероструктур на основе ZnO. Получены пленки ZnO *n*- и *p*-типа, легированные Ga, N, P, с удельным сопротивлением пленок *n*-типа 10^{-4} ом•см и пленок p-типа с удельным сопротивлением 1,2 ом•см [23]. Зарегистрирован лазерный эффект в МКЯ $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$, синтезированных методом ИЛО [18]. Полученные результаты соответствуют мировому уровню [24, 25].

Методом ИЛО, с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости и управлением энергетическим спектром ионов лазерного факела, получены тонкие пленки $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0,05–0,45).

При x=0,20 пленки $Zn_{1-x}Co_xO$ демонстрируют ферромагнетизм в намагниченности и аномальном эффекте Холла при температурах выше 100 К. Знак АЭХ в пленках оказался положительным и противоположным знаку нормального эффекта Холла, что указывает на кластерную природу ферромагнетизма пленок $Zn_{1-x}Co_xO$. Полученные результаты соответствуют мировому уровню [26, 27].

Впервые получены пленки $Si_{1-x}Mn_x$, близким к моносилициду марганца MnSi, который соотношением компонент заметно отличается как от высших (Mn_4Si_7, $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$ и др.), так и низших силицидов марганца (Mn_5Si_3, Mn_5Si_2) с содержанием Mn x=0 44–0,6 методом ИЛО с ис-

пользованием сепарации осаждаемых частиц по скорости. Транспортные и магнитные свойства пленок $Si_{1-x}Mn_x$ исследовались в диапазоне температур 5–400 К в полях до 2 Тл. Было установлено, что дефекты с локальными магнитными моментами образуются при незначительном избыточном содержании Mn (x≤0,55). Полученные методом ИЛО пленки $Si_{1-x}Mn_x$ (x=0,52–0,55) проявляют магнито-оптическую активность и могут быть использованы в качестве магнитоуправляемых оптических переключателей в широкой области спектра 1,5–3,5 eV.

Литература

1. ***Новодворский О.А., Лотин А.А., Панченко В.Я., Паршина Л.С., Хайдуков Е.В., Зуев Д.А., Храмова О.Д.***
Квантовая Электроника. – 2011. – Т. 41, №1. – С. 4.
2. ***Николаев С.Н., Рыльков В.В., Аронзон Б.А., Маслаков К.И., Лихачев И.А., Пашаев Э.М., Черноглазов К.Ю., Перов Н.С., Кульбачинский В.А., Новодворский О.А., Шорохова А.В., Хайдуков Е.В., Храмова О.Д., Панченко В.Я.***
Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, № 12. – С. 1546.
3. ***Хайдуков Е.В., Новодворский О.А., Рочева В.В., Лотин А.А., Зуев Д.А., Храмова О.Д.***
Письма в Журнал Технической Физики. – 2011. – Т. 37, №2. – С. 39.
4. ***Khaydukov E.V., Novodvorsky O.A., Rocheva V.V., Zuev D.A., Lotin A.A., Khramova O.D., Panchenko V.***
Ya. Laser Physics. – 2011. – V. 21, N 3. – P. 619.
5. ***Жерихин А.Н., Худобенко А.И., Вилльямс Р.Т., Вилкинсон Дж., Усер К.Б., Хионг Г., Воронов В.В.***
Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33, № 11. – С. 975.
6. ***Паршина Л.С., Лотин А.А., Зуев Д.А., Хайдуков Е.В., Храмова О.Д., Шорохова А.В., Новодворский О.А., Панченко В.Я.***
Перспективные материалы. – 2013. – №12. – С. 255.
7. ***Shukla A., Kang Y.-B., Pelton A.D.***
Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2008. – V. 32. – P. 470.
8. ***Zhang Y., Pan L., Zhu H. et al.***
J. Appl. Phys. 2010. –V. 107. 09C305.
9. ***Chiu S.H., Hsu H.S., Huang J.C.A.***
J. Appl. Phys. – 2008, 103, 07D110.
10. ***Zhou S., Shalimov A.et al.***
Phys. Rev. B, 2009, 80, 1744**23.**
11. ***Zhou S., Schmidt H.***
Materials, 2010, 3, 5054.
12. ***Ko V., Teo K.L., Liew T. et al.***
J. Appl. Phys. 2008, 104, 033912.
13. ***Новодворский О.А., Горбатенко Л.С., Панченко В.Я., Храмова О.Д., Черебыло Е.А., Венцель К., Барта Й.В., Бублик В.Т., Щербачев К.Д.***
Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 4. – С. 439.
14. ***GorbatenkoL.S., Novodvorsky O.A., Panchenko V.Ya., Khramova O.D., Cherebilo Ye.A., Lotin A.A., Wenzel C., Trumpaicka N., Bartha J.W.***
Laser Physics. – 2009. – V. 19, N. 5. – P. 1.
15. ***Паршина Л.С., Лотин А.А., Новодворский О.А., Храмова О.Д., Черебыло Е.А., Панченко В.Я., Венцель К., Барта И.В.***
Перспективные материалы. – 2013, №14. – С. 290.
16. ***Лотин А.А., Новодворский О.А., Панченко В.Я., Паршина Л.С., Хайдуков Е.В., Зуев Д.А., Рочева В.В., Храмова О.Д., Щербачев К.Д.***
Физика Твердого Тела. – 2011. – Т. 53, №3. – С. 438.
17. ***Lotin A.A., Novodvorsky O.A., Parshina L.S., Khaydukov E.V., Khramova O.D., Panchenco V.Ya.***
Laser Physics. – 2011. – V. 21, N 3. – P. 582.
18. ***Lotin A.A., Novodvorsky O.A., Zuev D.A.***
Laser Physics Letters. – 2013, V. 10. – N. 5, – P. 055902.
19. ***Лотин А.А., Новодворский О.А., Рыльков В.В., Зуев Д.А., Храмова О.Д., Аронзон Б.А., Панков М.А., Семисалова А.С., Лашкул А.В.***
Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т.4. – С. 556.
20. ***Ramachandran S.***
Tiwari Ashutosh, and Narayan J., Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – P. 5255.
21. ***Рыльков В.В., Николаев С.Н., Черноглазов К.Ю., Аронзон Б.А., Маслаков К.И., Тугушев В.В., Кулатов Э.Т., Лихачев И.А., Пашаев Э.М., Семисалова А.С., Перов Н.С., Грановский А.Б., Новодворский О.А., Храмова О.Д., Хайдуков Е.В., Панченко В.Я.***
Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96, вып.4. – С. 272.
22. ***Rylkov V.V., Gan'shina E.A., Novodvorskii O.A., Nikolaev S.N., Novikov A.I., Kulatov E.T., Tugushev V.V., Granovskii A.B., Panchenko V.Ya.***
Europhys. Lett. – 2013. – V. 103. – P. 57014.
23. ***Parshina L.S., Novodvorsky O.A., Panchenko V.Ya. et al.***
Laser Physics. – 2011. – V. 21. – Issue 4. – P.1.
24. ***Fujimoto E., Watanabe K., Matsumoto Y., Koinuma H., Sumiya M.***
Appl. Phys. Lett. – 2010, 97 131913.
25. ***Su S.C., Zhu H., Zhang L.X., He M., Zhao L.Z., Yu S.F., Wang J.N., Ling F.C.C.***
Appl. Phys. Lett. 2013,103, 131104.
26. ***Thangeeswari T. et al.***
Int. J. ChemTech Res., 2014, 6(3), P. 2150.
27. ***Djaja N.F., Montja D.A., Saleh R.***
Advances in Materials Physics and Chemistry. – 2013, V. 3. – PP. 33–41.

English

New Approaches in Realization of Pulse Laser Synthesis of Materials and Structures Micro and Nanophotonics*

Oleg A. Novodvorsky –
Doctor of Sciences,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
1, Svyatoozerskaya, St.
Shatura, Moscow Region,
140700, Russia
e-mail: onov@mail.ru

Andrey A. Lotin –
PhD, Researcher,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
1, Svyatoozerskaya, St.
Shatura, Moscow Region,
140700, Russia
e-mail: lotin_82@mail.ru

Lyubov S. Parshina –
PhD, Research,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
1, Svyatoozerskaya, St.
Shatura, Moscow Region,
140700, Russia
e-mail: parshinaliubov@mail.ru

* *The work was financially supported by RFBR (projects № 09-02-12108-ofi-m, 09-07-12151-ofi-m, 09-07-00208a, 11-02-12200-ofi-m, 11-07-12050-ofi-m, 11-07-00359a, 12-02-33022 mol_a_ved, 09-08-00291a.)*

Vladimir V. Rylkov –
PhD, Researcher,
National Research Center "Kurchatov Institute",
1, Akademika Kurchatova pl., Moscow, 123182, Russia
e-mail: vvrylkov@mail.ru

Olga D. Khramova –
PhD, Senior Researcher,
Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS),
1, Svyatoozerskaya, St., Shatura, Moscow Region,
140700, Russia
e-mail: okhram48@mail.ru

Abstract

Epitaxial films ZnO, ZnO, $Mg_xZn_{1-x}O$, $Cd_yZn_{1-y}O$, $Zn_{1-x}Co_xO$, $Si_{1-x}Mn_x$ synthesized, suitable for the creation of structures of nanophotonics and spintronics. For the preparation of thin films, quantum wells and heterostructures based on them used pulsed laser deposition technology, providing droplet less deposition and management of the energy spectrum of the deposited particles. At the room temperature received electroluminescence of ZnO based heterojunction diodes and laser effect in quantum wells $Mg_xZn_{1-x}O$/ZnO with optical pumping. Technologies of nanostructured ferromagnetic materials based on silicon and zinc oxide including magnetic nanoclusters were developed. Thin films of $Zn_{1-x}Co_xO$ exhibit ferromagnetism, which is manifested in the magnetization and anomalous Hall effect at temperatures above 100 K. The cluster nature of $Zn_{1-x}Co_xO$ films ferromagnetism was established.

For the first time the nanostructured materials of new type namely ferromagnetic silicon-based $Si_{1-x}Mn_x$ with Mn content x=0,44-0,6 films were created. The films $Si_{1-x}Mn_x$ with x=0,52 have a spin polarization of the carrier, high thermal stability and ferromagnetism at room temperature. The films $Si_{1-x}Mn_x$ (x=0,52–0,55) obtained by PLD methods show the magneto-optical activity, and can be used as a magnetically controlled optical switches in a wide spectral range 1,5–3,5 eV.

Keywords: pulse laser deposition (PLD), thin films, zinc oxide, ZnO films doping, quantum wells and heterostructures, electroluminescence of the ZnO based heterojunctions, ferromagnetic semiconductor films, nanodimensional clusters, nonstoichiometric $Si_{1-x}Mn_x$ alloys, anomalous Hall effect, magnetjresistence.

References

1. ***Novodvorsky O.A., Lotin A.A., Panchenko V.Ya. Parshina L.S., Khaydukov E.V Zuev D.A., Khramova O.D.***
Kvantovaya elektronika. (In Russ.). – 2011. – V. 41, N 1. –P. 4.
2. ***Nikolaev S.N., Rylkov V.V., Aronzon B.A., Maslakov K.I., Likhachev I.A., Pashaev E.M., Chernoglazov K.Yu., Perov N.S., Kulbachinskii V.A., Novodvorskii O.A., Shorokhova A.V. Khaydukov E.V., Khramova O.D., Panchenko V. Ya.***
Fizika i Tekhnika poluprovodnikov (In Russ.). – 2012. – V. 46. – N.12. – P. 1546.
3. ***Khaydukov E.V., Novodvorsky O.A., Rocheva V.V., Lotin A.A., Zuev D.A., Khramova O.D.***
Pisma v Jurnal Tekhnicheskoy Fiziki, (In Russ.). – 2011. – V. 37. – N 2. – P. 39.
4. ***Khaydukov E.V., Novodvorsky O.A., Rocheva V.V., Zuev D.A., Lotin A.A., Khramova O.D., Panchenko V.Ya.***
Laser Physics. – 2011. – V. 21, N 3. – P. 619.
5. ***Zherikhin A.N., Hudobenko A.I., Williams R. T., Vilkinson Dzh., User K.B., Hiong G, Voronov V.V.***
Kvantovaya elektronika (In Russ.). – 2003. – V. 33, N 11. – P. 975.
6. ***Parshina L.S., Lotin A.A., Zuev D.A., Khaydukov E.V., Khramova O.D Shorokhova A.V., Novodvorsky O.A., Panchenko V.Ya.***
Perspectivnie materiali (In Russ.). – 2013, N 14. – P. 255.
7. ***Shukla A., Kang Y.-B., Pelton A.D.***
Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2008. – V. 32. – P. 470.
8. ***Zhang Y., Pan L., Zhu H. et al.***
J. Appl. Phys. 2010. –V.107. 09C305.
9. ***Chiu S.H., Hsu H.S., Huang J.C.A.***
J. Appl. Phys. – 2008, 103, 07D110.
10. ***Zhou S., Shalimov A.et al.***
Phys. Rev. B, 2009, 80, 1744**23.**
11. ***Zhou S., Schmidt H.***
Materials, 2010, 3, 5054.
12. ***Ko V., Teo K.L., Liew T. et al.***
J. Appl. Phys. 2008, 104, 033912.
13. ***Novodvorsky O.A., Gorbatenko L.S., Panchenko V.Ya. Khramova O.D., Cherebilo E.A., Wenzel C., Bartha J.W., Bublik S.T., Shcherbachev K.D.***
Fizirka I Tekhnika poluprovodnikov (In Russ.). – 2009. – V. 43, N 4. – P. 439.
14. ***GorbatenkoL.S., Novodvorsky O.A., Panchenko V.Ya., Khramova O.D., Cherebilo Ye.A., Lotin A.A., Wenzel C., Trumpaicka N., Bartha J.W.***
Laser Physics. – 2009. – V. 19, N 5. – P. 1.
15. ***Parshina L.S., Lotin A.A., Novodvorsky O.A Khramova O.D., Cherebilo E.A. Panchenko V.Ya. Wenzel C., Bartha J.W.***
Perspectivnie materiali, (In Russ.). – 2013. – N 14. – P. 290.
16. ***Lotin A.A., Novodvorsky O.A., Panchenco V.Ya Parshina L.S., Khaydukov E.V., Zuev D.A., Rocheva V.V., Khramova O.D., Shcherbachev K.D.***
Fizika Tverdogo Tela (In Russ.). – 2011. – V. 53, N 3. – P. 438.
17. ***Lotin A.A., Novodvorsky O.A., Parshina L.S., Khaydukov E.V., Khramova O.D., Panchenco V.Ya.***
Laser Physics. – 2011. – V. 21, N 3. – P. 582.
18. ***Lotin A.A., Novodvorsky O.A., Zuev D.A.***
Laser Physics Letters. – 2013. – V. 10, N 5. – P. 055902.
19. ***Lotin A.A., Novodvorsky O.A., Rylkov V.V., Zuev D.A., Khramova O.D., Aronzon B.A., Pankov M.A., Semisalova A.S., Lashkul A.V.***
Fizirka I Tekhnika poluprovodnikov (In Russ.). – 2014. – N 4. – P. 556.
20. ***Ramachandran S.***
Tiwari Ashutosh, and Narayan J., Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – P. 5255.
21. ***Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Chernoglazov K.Yu. Aronzon B.A., Maslakov K.I., Tugushev V.V., Kulatov E.T., Likhachev I.A., Pashaev E.M., Semisalova A.S., Perov N.S., Granovsky A.B. Novodvorsky O.A., Khramova O.D., Khaydukov E.V., Panchenko V.Ya.***
Pisma v JETF (In Russ.). – 2012. – V. 96, N 4. – P. 272.
22. ***Rylkov V.V., Gan'shina E.A., Novodvorskii O.A., Nikolaev S.N., Novikov A.I., Kulatov E.T., Tugushev V.V., Granovskii A.B., Panchenko V.Ya.***
Europhys. Lett. – 2013. – V.103. – P. 57014.
23. ***Parshina L.S., Novodvorsky O.A., Panchenko V.Ya. et al.***
Laser Physics. – 2011. – V. 21, N 4. – P.1.
24. ***Fujimoto E., Watanabe K., Matsumoto Y., Koinuma H., Sumiya M.***
Appl. Phys. Lett. – 2010.– 97 131913.
25. ***Su S.C., Zhu H., Zhang L.X., He M., Zhao L.Z., Yu S.F., Wang J.N., Ling F.C.C.***
– Appl. Phys. Lett. 2013,103, 131104.
26. ***Thangeeswari T. et al***
Int. J. ChemTech Res., 2014, 6(3), P. 2150.
27. ***Djaja N.F., Montja D.A., Saleh R.***
Advances in Materials Physics and Chemistry. – 2013. – V. 3. – PP. 33–41.

Разработка элементной базы высокоскоростных интегрально-оптических устройств на основе новых полимерных материалов*

Соколов В.И., Ахманов А.С., Игумнов С.М., Молчанова С.И., Савельев А.Г., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В., Хайдуков К.В., Панченко В.Я.

Рассмотрены перспективы развития интегральной оптики на основе новых фторсодержащих полимерных материалов. Обсуждаются различные аспекты технологии УФ фотолитографии для создания многомодовых и одномодовых полимерных волноводов. Приводятся результаты исследований, направленных на формирование высокоскоростной оптической шины передачи данных для микропроцессорных вычислительных систем с использованием массивов полимерных волноводов на печатной плате.

Ключевые слова: фторсодержащие полимеры, полимерные волноводы, интегральная оптика, оптическая шина.

* *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-07-12005, 11-03-12068, 13-07-00976, 14-07-00759, 13-03-12265, 13-07-12093)*

Введение

Фторсодержащие полимеры перспективны для создания устройств интегральной оптики благодаря их высоким функциональным возможностям и технологичности [1, 2]. Они применяются для создания оптических волокон и волноводов [3–6], разветвителей и направленных ответвителей [7], частотно селективных фильтров [5, 6, 8], модуляторов и переключателей [7, 9]. В отличие от обычных углеводородных полимеров, они обладают более низким поглощением во всех трех «телекоммуникационных» областях длин волн вблизи 0,85, 1,3 и 1,55 мкм [10]. Кроме того, фторполимеры имеют более высокую термическую стабильность и менее склонны к пожелтению, т.к. энергия C-F связи больше, чем энергия связи C-H. В последнее время большой интерес проявляется к использованию фторполимеров с целью создания оптических шин передачи данных для высокоскоростных микропроцессорных вычислительных устройств на печатной плате [11–14]. В таких устройствах обмен информацией между СБИС, расположенными на плате, осуществляется по полимерным волноводам с помощью оптических сигналов.

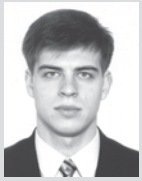
В настоящей работе описываются достижения и перспективы раз-

СОКОЛОВ Виктор Иванович
кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

АХМАНОВ Александр Сергеевич
кандидат физико-математических наук, начальник отдела Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

ИГУМНОВ Сергей Михайлович
доктор химических наук, заведующий лабораторией Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН.

МОЛЧАНОВА Светлана Игоревна
научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.



САВЕЛЬЕВ Александр Георгиевич
младший научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

ТЮТЮНОВ Андрей Александрович
кандидат химических наук, научный сотрудник Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН.

ХАЙДУКОВ Евгений Валерьевич
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

ХАЙДУКОВ Кирилл Валерьевич
младший научный сотрудник Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

ПАНЧЕНКО Владислав Яковлевич
академик, профессор, доктор физико-математических наук, директор Института проблем лазерных и информационных технологий РАН.

вития полимерной интегральной оптики на основе новых фторсодержащих акриловых мономеров, произведенных в России.

Свойства фтор-содержащих акриловых мономеров

Для создания полимерных устройств интегральной оптики наиболее перспективными являются полифункциональные акриловые мономеры с большой степенью фторирования. Эти мономеры обладают высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн и высокой активностью в процессе радикальной фотополимеризации [15]. Поэтому они могут быть использованы для формирования полимерных волноводов методами УФ фотолитографии и прямого лазерного рисования.

Фторсодержащие акрилаты для интегральной оптики и фотоники

Акриловые мономеры включают в себя три подкласса: метакрилаты, собственно акрилаты и альфа-фторакрилаты. Метакриловые моно- и бифункциональные мономеры имеют структуру

$CH_2=C(CH_3)–COO–CH_2-R_f$, (1а)

$CH_2=C(CH_3)–COO–CH_2-R_f-CH_2-OOC-C(CH_3)=CH_2$, (1б)

где R_f – фторсодержащий радикал. В качестве такого радикала могут выступать, например, алифатические или ароматические группы вида

$R_f=-(CF_2)_m-F$, $R_f=-(CF_2)_m-H$,

$R_f=-(CF_2)_m-$, $R_f=-C_6F_5$, (2)

где m=1, 2, ... Акриловые мономеры описываются химическими формулами вида

$CH_2=CH–COO–CH_2-R_f$, (3а)

$CH_2=CH–COO–CH_2-R_f-CH_2-OOC-CH=CH_2$, (3б)

а альфа-фторакриловые мономеры – формулами вида

$CH_2=CF–COO–CH_2-R_f$, (4а)

$CH_2=CF–COO–CH_2-R_f-CH_2-OOC-CF=CH_2$. (4б)

Наименее активными в процессе радикальной фотополимеризации являются метакрилаты. Акрилаты более активны, чем метакрилаты, а альфа-фторакрилаты еще более активны, чем акрилаты. Кроме того, альфа-фторакриловые полимеры имеют большую твердость и большую степень фторирования (при одинаковых R_f), поэтому они обладают лучшей оптической прозрачностью, чем акрилаты и метакрилаты. Данные особенности делают альфа-фторакрилаты наиболее перспективными материалами для создания интегрально-оптических устройств. Следует отметить, что синтез фторсодержащих мономеров является уникальной областью химического материаловедения, которая имеется только в наиболее промышленно развитых странах, в том числе, в России.

Как отмечено выше, для увеличения оптической прозрачности альфа-фторакрилатов вблизи 0,85, 1,3 и 1,55 мкм следует повышать их степень фторирования. Для этого можно использовать третичные спирты вида $R_F-C(CF_3)_2-OH$. В результате приходим к следующим гомологическим рядам:

$CH_2=CF–COO–C(CF_3)_2-(CF_2)_m-F$, (5а)

$CH_2=CF–COO–C(CF_3)_2-(CF_2)_m-C(CF_3)_2-OOC-CF=CH_2$, (5б)

где m=1, 2, …. Мономеры (5а), (5б) представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с низкой вязкостью, хорошо растворимые друг в друге. Степень фторирования этих мономеров может превышать 90%, *см. табл. 1.*

Нами разработаны новые оригинальные методы синтеза полифункциональных акриловых мономеров на основе третичных спиртов с высокой степенью фторирования, например:

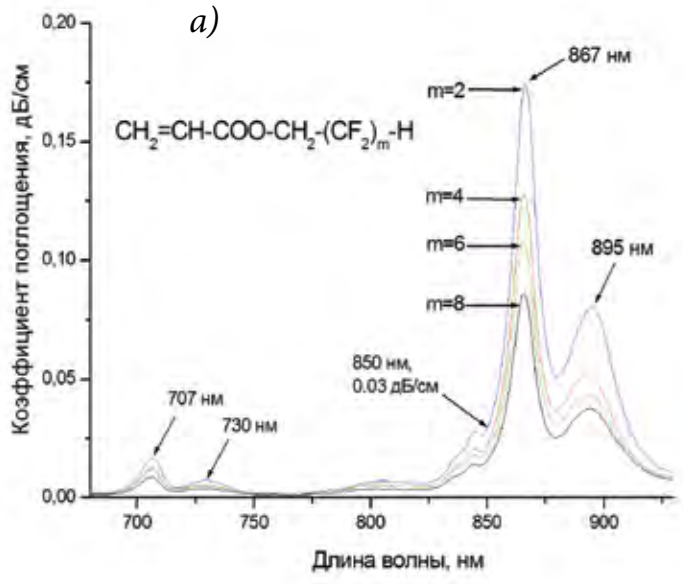
$$CH_2=C(R)\text{-}COO\text{-}H + H\text{-}O\text{-}R_F \xrightarrow[-CF_3CO_2H]{(CF_3CO)_2O} CH2=C(R)\text{-}COO\text{-}R_F \quad (6а)$$

$$R_F\text{-}OSiMe_3 \xrightarrow{KF} R_F\text{-}O\text{-}K \xrightarrow[-FSiMe_3]{ClCO\text{-}C(R)=CH_2} R_F\text{-}O\text{-}CO\text{-}C(R)=CH_2 \quad (6б)$$

где R=CH_3, H, F.

Таблица 1. Степень фторирования мономеров гомологических рядов (5а) и (5б) в зависимости от параметра m

Мономер	m=1	m=2	m=4	m=6	m=8
$CH_2=CF–COO–C(CF_3)_2-(CF_2)_m-F$	83,3%	85,7%	88,9%	90,9%	92,3%
$CH_2=CF–COO–C(CF_3)_2-(CF_2)_m-C(CF_3)_2-OOC-CF=CH_2$	-	81,8%	84,6%	86,7%	88,2%



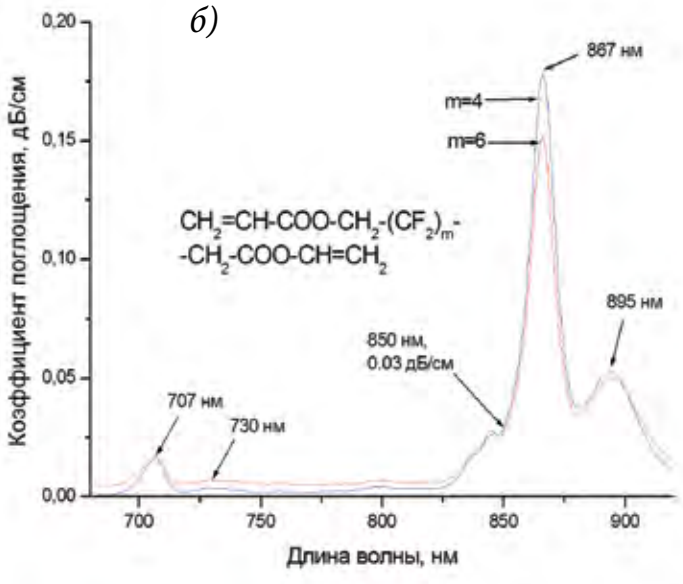


Рис. 1. *Спектры поглощения фторсодержащих мономеров гомологических рядов (3а), а) и (3б), б) в телекоммуникационной области длин волн вблизи 0,85 мкм*

Для синтеза мономеров из первичных спиртов вида R_F-CH_2-OH лучше всего подходит метод (6а), а из третичных спиртов R_F-$C(CF_3)_2$-OH – метод (6б).

Коэффициент поглощения фторсодержащих мономеров в телекоммуникационных областях длин волн вблизи 0,85, 1,3 и 1,5 мкм

Коэффициент поглощения мономеров определялся спектрофотометрическим методом. На *рис. 1* представлены спектры поглощения мономеров гомологических рядов (3а), (3б) вблизи 0,85 мкм. Видно, что мономеры имеют окна прозрачности и полосы поглощения, причем интенсивность этих полос убывает при увеличении степени фторирования. При этом коэффициент поглощения мономеров (3а), (3б) на «дата-коммуникационной» длине волны 0,85 мкм не превышает 0,03 дБ/см.

Спектры поглощения некоторых акриловых мономеров вблизи 1,3 и 1,55 мкм приведены на *рис. 2.* Видно, что коэффициент поглощения мономера CH_2=CF-COO-$C(CF_3)_3$, имеющего степень фторирования 83,3%, равен 0,14 дБ/см при λ=1,55 мкм, что соответствует лучшим мировым образцам.

Измерение показателя преломления фторсодержащих мономеров методами спектроскопической рефрактометрии

Одним из важнейших параметров, определяющих степень удержания света в полимерном волноводе, является числовая апертура, зависящая от показателей преломления световедущей жилы и оболочки волновода. Обычные рефрактометры Аббе [16] измеряют показатель преломления n_D только на длине волны λ_D=589,3 нм (среднее значение λ для желтого дуплета натрия). В отличие от этого, в ИПЛИТ РАН создан спектроскопический рефрактометр, позволяющий измерять показатель преломления $n(\lambda)$ мономеров, композиций и полимеров на любой длине волны света λ в диапазоне от 0,4 до 1,7 мкм [17]. Спектроскопический рефрактометр создан на базе рефрактометра Аббе ИРФ-454Б2М. Для этого в нем были удалены призмы Амичи, а вместо окуляра для визуальных наблюдений установлена цифровая камера – окуляр, позволяющая выводить изображение границы света и тени, перекрестия и шкалы n_D на монитор ПК. Освещение образца, устанавливаемого на измерительную призму рефрактометра, осуществляется от монохроматора посредством волоконно-оптического кабеля. Блок-схема рефрактометра приведена на *рис. 3.*

Точность определения показателя преломления на спектроскопическом

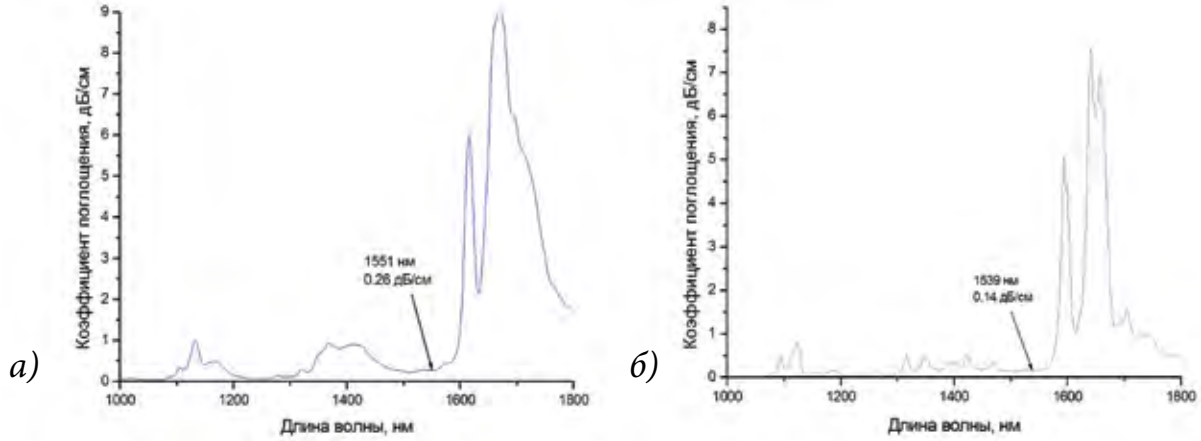


Рис. 2. Спектры поглощения мономера CH_2=CH-COO-CH_2-$(CF_2)_8$-H, имеющего степень фторирования 72,7% а) и мономера CH_2=CF-COO-C$(CF_3)_3$ со степенью фторирования 83,3% б), в области длин волн 1–1,8 мкм

рефрактометре составляет $\pm 1\times10^{-4}$, что соответствует точности мировых аналогов: рефрактометра DSR-λ производства фирмы *Schmidt-Haensch (Германия)* и рефрактометров DR-M2 и DR-M4 производства фирмы *Atago (Япония)* [18]. В отличие от многоволновых аналогов [18], созданный рефрактометр является спектроскопическим, т.е. позволяет измерять показатель преломления на любой длине волны от 0,4 до 1,7 мкм.

Результаты измерений $n(\lambda)$ фторсодержащих мономеров гомологических рядов (3а), (3б) вблизи 0,85 мкм показаны на *рис. 4*. Видно, что мономеры имеют нормальную дисперсию вблизи 0,85 мкм, причем увеличение степени фторирования приводит к уменьшению показателя преломления мономеров.

Для измерения показателя преломления фторсодержащих мономеров в телекоммуникационных областях

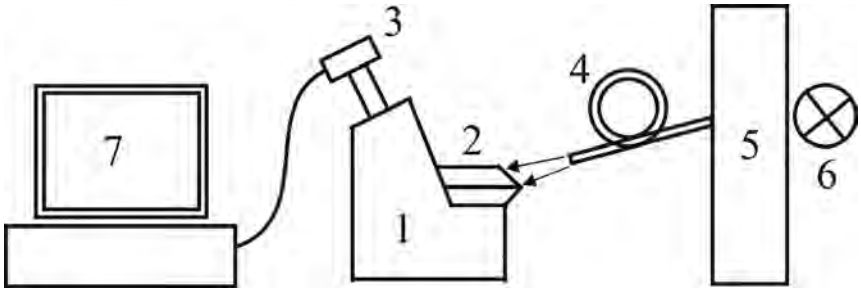


Рис. 3. Блок-схема спектроскопического рефрактометра. 1 – корпус, 2 – блок, содержащий измерительную и осветительную призмы, 3 – камера-окуляр, 4 – волоконно-оптический кабель, 5 – монохроматор, 6 – лампа накаливания, 7 – ПК

длин волн вблизи 1,3 и 1,5 мкм использовалась цифровая InGaAs камера (C10633 Hamamatsu), чувствительная в диапазоне 0,9–1,7 мкм. Вид границы света и тени в поле зрения рефрактометра при освещении образца светом с длиной волны 1,55 мкм, представлен на *рис. 5*. Результаты измерений $n(\lambda)$ ряда фторсодержащих акриловых мономеров представлены в *табл. 2*. Видно, что мономеры имеют нормальную дисперсию вблизи 1,55 мкм, причем абсолютная величина дисперсии не превышает $|dn_\lambda/d\lambda|=4\times10^{-6}$ нм$^{-1}$.

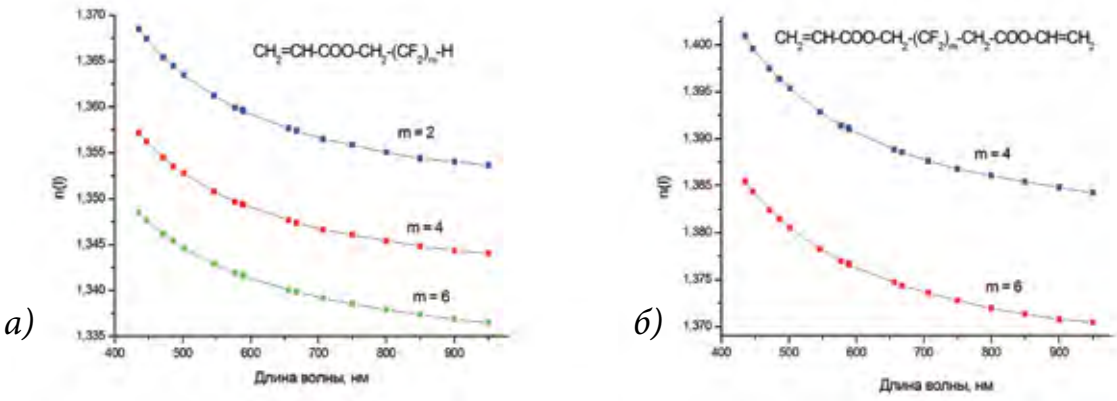


Рис. 4. Дисперсионные зависимости n(λ) мономеров (3а) а) и (3б) б), измеренные на спектроскопическом рефрактометре при 20°C

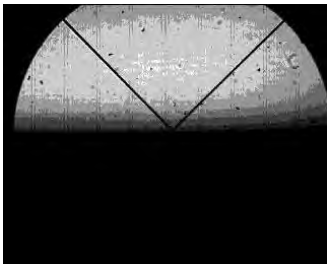


Рис. 5. Вид границы света и тени в поле зрения спектроскопического рефрактометра при освещении образца светом с длиной волны 1,55 мкм и шириной полосы Δλ=7 нм от сканирующего монохроматора

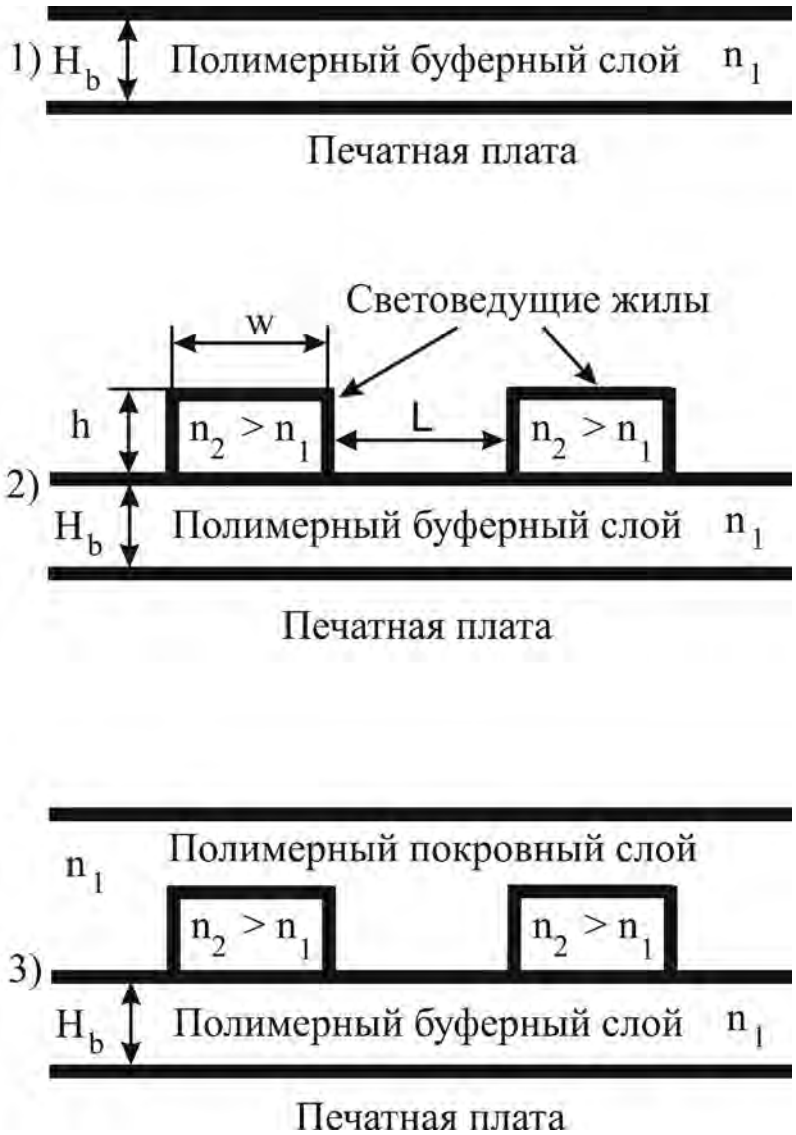


Рис. 6. Этапы формирования полимерных волноводов на печатной плате методом УФ фотолитографии. n_1 и n_2 – показатели преломления буферного слоя и световедущей жилы соответственно, w – ширина, h – высота волновода. H_b – толщина буферного слоя, L – расстояние между волноводами

Формирование полимерных волноводов методом УФ фотолитографии

Создание полимерных волноводов с использованием фторсодержащих мономеров-акрилатов осуществлялось методом контактной фотолитографии, в основе которого лежит реакция радикальной фотополимеризации мономеров под действием УФ актинического излучения.

Формирование полимерных волноводов на печатной плате при использовании актинического излучения с длиной волны 365 нм

Формирование полимерных волноводов методом контактной фотолитографии является трехступенчатым процессом [19]. Он включает следующие этапы: формирование на печатной плате буферного полимерного слоя с низким показателем преломления; формирование на буферном слое световедущих жил волноводов путем освещения жидкой композиции с высоким показателем преломления УФ излучением через фотошаблон; заращивание световедущих жил покровным полимерным слоем с низким показателем преломления, см. *рис. 6*.

Фотография многомодовых полимерных волноводов, изготовленных данным методом, приведена на *рис. 7*. Ширина и высота волноводов составляет 50 мкм, расстояние между волноводами равно 200 мкм. Световедущие жилы волноводов имеют резко очерченные края, что свидетельствует о высокой разрешающей способности метода контактной фотолитографии.

На *рис. 8* представлена фотография

***Таблица 2.** Показатели преломления n(λ) и дисперсия dn(λ)/dλ ряда фторсодержащих мономеров на длине волны λ=1,55 мкм, измеренные при 20⁰С*

Мономер	*n(λ)*	$dn_\lambda/d\lambda$, *нм*$^{-1}$
CH_2=CH-C(O)O-C(CF_3)$_2$-CF(CF_3)-O-(CF_2)$_2$-CF_3	1,3077	-4×10^{-6}
CH_2=CH-C(O)O-C_6F_{10}-(CF_3)	1,3287	-3×10^{-6}
CH_2=CH-COO-CH_2-(CF_2)$_7$-CF_3	1,3125	-3×10^{-6}
CH_2=CH-COO-CH_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF(CF_3)-O-C_3F_7	1,3030	-4×10^{-6}

изготовленного массива одномодовых полимерных волноводов, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO1450. Ширина световедущих жил составляет 12 мкм, высота – 10 мкм, расстояние между жилами – 38 мкм.

Таким образом, метод контактной фотолитографии позволяет формировать как многомодовые, так и одномодовые полимерные волноводы с шириной и высотой световедущей жилы от нескольких микрон до нескольких десятков микрон. Разрешение метода составляет около одного микрона.

Формирование массивов полимерных волноводов при использовании актинического излучения с длиной волны 250–280 нм

Для увеличения степени интеграции полимерных волноводов на печатной плате необходимо уменьшать расстояние между световедущими жилами. Это предъявляет особые требования как к композициям, так и ко всему фотолитографическому процессу. Данная задача была решена путем использования актинического излучения с длиной волны 250–280 нм. Это позволило повысить контраст и формировать массивы волноводов с плотностью упаковки до 625 шт/см *(см. рис. 9)*, что в 2 раза превосходит плотность упаковки волноводов в оптической шине «*Green Optical Link*», разработанной фирмой IBM [14].

Формирование полимерных волноводов с малым радиусом изгиба

На *рис. 10* представлена фотография трека излучения с длиной волны 670 нм, распространяющегося в изогнутом полимерном волноводе с углом поворота 180 град. Радиус изгиба равен 5 мм. Как видно из *рис. 10*, потери излучения на изгибе незначительны, основное ослабление оптического сигнала происходит за счет собственного поглощения в полимерном материале.

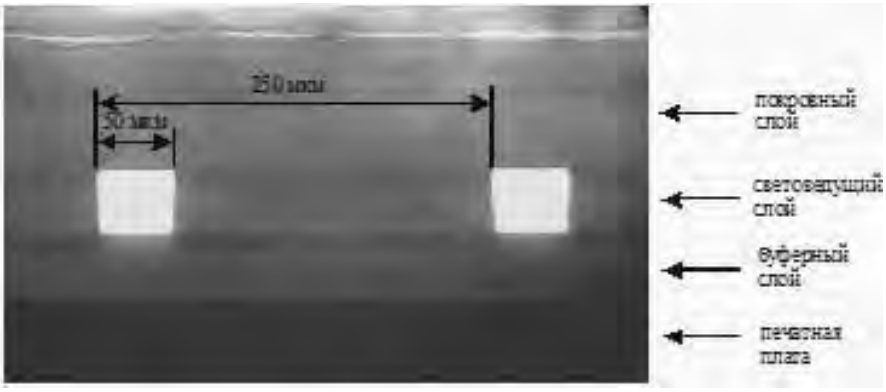


Рис. 7. Фотография многомодовых полимерных волноводов, изготовленных на печатной плате методом контактной фотолитографии под действием актинического излучения с длиной волны 365 нм. Вид с торца

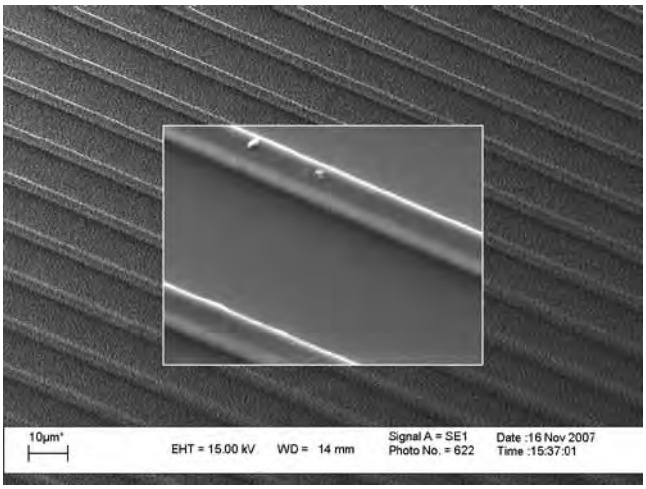


Рис. 8. Фотография массива световедущих жил одномодовых полимерных волноводов, полученная на сканирующем электронном микроскопе LEO1450

Рис. 9. Фотография массива полимерных волноводов, сформированных на печатной плате методом УФ фотолитографии. Вид с торца. Ширина и высота волноводов составляют 10 и 15 мкм соответственно, расстояние между световедущими жилами равно 6 мкм

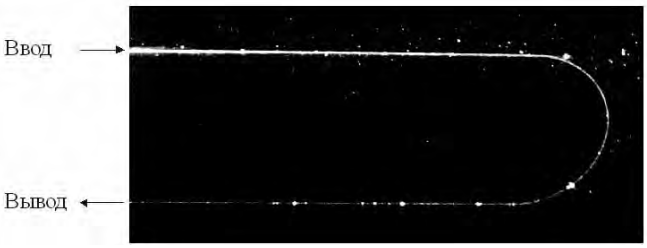


Рис. 10. Трек оптического излучения с длиной волны 670 нм в изогнутом полимерном волноводе с углом поворота 180 град. Радиус изгиба 5 мм

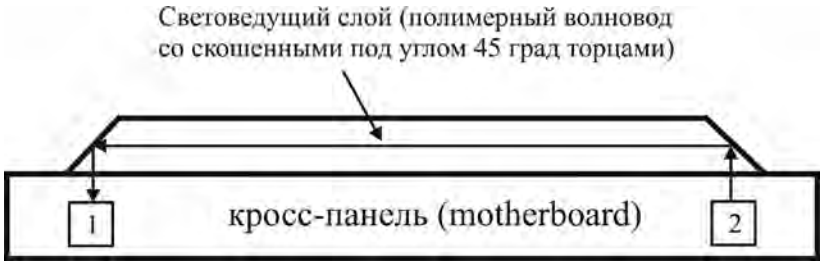


Рис. 11. Схема волновода со скошенными под углом 45 град торцами для стыковки его с фотоприемниками (1) и излучателями (2)

Формирование полимерных волноводов со скошенными торцами

В настоящее время в качестве источников и приемников излучения в оптической шине используются линейки полупроводниковых лазеров с вертикальным выводом излучения и матрицы фотоприемников, расположенные в плоскости печатной платы. Ввод излучения из лазеров в волноводы и вывод его из волноводов к фотоприемникам может быть осуществлен с использованием волноводов со скошенными под углом 45 град торцами. Это позволяет осуществить поворот луча на 90 град за счет эффекта полного внутреннего отражения, тем самым обеспечивая стыковку излучателей и фотоприемников с полимерными волноводами, см. *рис. 11*.

На *рис. 12* представлена фотография изготовленного полимерного волновода со скошенным торцом.

Таким образом экспериментально показано, что с использованием контактной УФ фотолитографии можно формировать базовые элементы оптического интерконнекта на печатной плате: массивы полимерных волноводов с плотностью упаковки более 500 шт/см; волноводы с малым радиусом изгиба для поворота излучения на 180 град и волноводы со скошенными торцами для стыковки с лазерами и фотоприемниками, расположенными в плоскости печатной платы.

Перспективы развития полимерной интегральной оптики

Развитие полимерной интегральной оптики связано с синтезом новых фторсодержащих мономеров, обладающих комплексом полезных свойств, и развитием лазерных технологий формирования полимерных волноводов. К мономерам предъявляются следующие требования:

- высокая оптическая прозрачность в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 0,85, 1,3 и 1,5 мкм, которая определяется как степенью фторирования, так и химической структурой мономера,
- большой выбор показателей преломления, что позволяет менять числовую апертуру волноводов в широких пределах,
- устойчивость к повышенным температурам и влажности,
- высокая активность и контраст в процессе радикальной фотополимеризации.

В качестве перспективных технологий для формирования интегрально-оптических устройств рассматриваются коротковолновая УФ фотолитография, двухфотонная фотолитография, прямое лазерное рисование, фронтальная фотополимеризация и лазерная голография. Остановимся подробнее на методе фронтальной полимеризации.

Причина относительно большого коэффициента затухания и перекрестных помех в массивах полимерных волноводов, формируемых в процессе обычной фотолитографии, заключается в наличии неоднородностей в материале световедущей жилы, которые появляются вследствие усадок и тепловыделения при фотополимеризации всех известных в настоящее время мономеров. Проблему уменьшения светорассеяния и перекрестных помех можно решить путем объединения технологии фотолитографии с методом фронтальной полимеризации. Идея данного подхода состоит в том, что полимеризация жидкой композиции и формирование волноводов происходят под действием УФ излучения по типу бегущей волны, распространяющейся вдоль фотошаблона с заданной скоростью. При этом полимеризация происходит в очень тонком слое на границе разде-

Рис. 12. Фотография полимерного волновода со скошенным под углом 45 град торцом

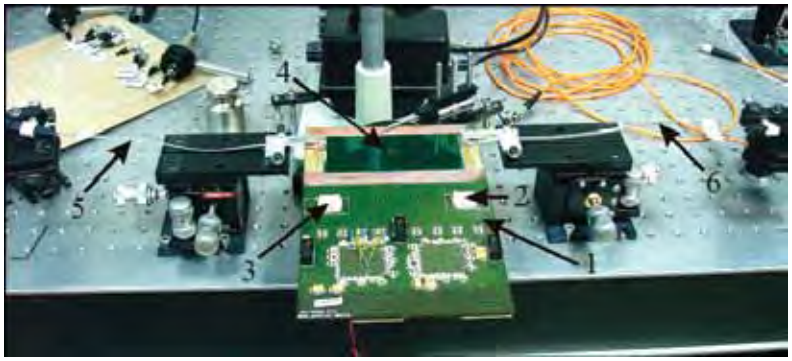
ла между композицией и полимером, так что свободный объем, образующийся в процессе усадок, вытесняется в жидкую фазу. Фактически метод фронтальной полимеризации позволяет осуществить «наносборку» полимера на молекулярном уровне, что обеспечивает высокую степень его пространственной однородности и уменьшение коэффициента затухания света до значений, обусловленных собственным поглощением в полимерном материале.

Оптическая шина передачи данных для высокоскоростных микропроцессорных вычислительных систем

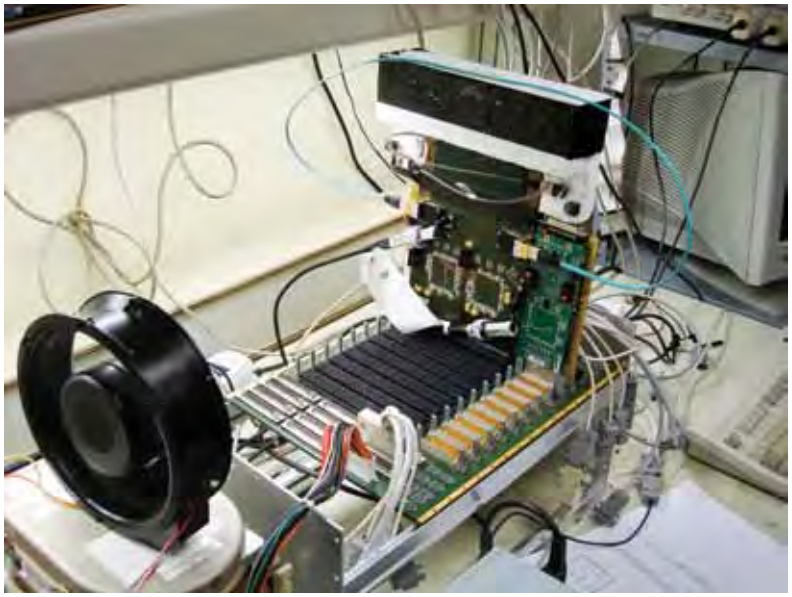
Современное развитие микропроцессорных вычислительных систем (от персональных компьютеров до супер-ЭВМ) характеризуется постоянным повышением объемов и скоростей передачи данных. Это достигается за счет уменьшения размеров при одновременном увеличении числа транзисторов на чипе, повышения тактовой частоты процессоров, а также за счет объединения нескольких процессоров в единый вычислительный модуль. В настоящее время скорости передачи данных между СБИС по металлическим проводникам практически вышли на физический предел, составляющий ≈10 Гбит/сек. Дальнейшее развитие компьютеров требует замены электрической шины на основе металлических проводников на оптическую шину, в которой данные передаются от одной СБИС к другой по диэлектрическим волноводам с помощью оптических импульсов. Принципиальными преимуществами волноводов по отношению к металлическим проводникам являются: на несколько порядков большая ширина полосы пропускания (до 100 ГГц на канал), низкий уровень рассеиваемой мощности даже при высоких тактовых частотах, отсутствие емкостных задержек и нечувствительность к электромагнитным помехам. При использовании частотного уплотнения пропускная способность волноводов может быть увеличена до 1 Тбит/сек на канал и более. Использование оптической шины позволит не только значительно увеличить скорость передачи данных, но также снизить размеры и вес, обеспечить повышенную надежность работы радиоэлектронной аппаратуры.

Создание оптической шины передачи данных на печатной плате

ИПЛИТ РАН совместно с НИИСИ РАН впервые в России изготовил полимерную оптическую шину на печатной плате FR4 для микропроцессорных вычислительных систем. Шина имеет 12 каналов передачи оптических сигналов со скоростями более 10 Гбит/с на канал. Фотография макетного образца оптической шины представлена на *рис. 13а,* а на *рис. 13б* дана фотография этого образца, помещенного в крейт компьютера. Суммарная скорость передачи световых



а



б

Рис. 13. *Макетный образец полимерной оптической шины на печатной плате FR4 на сборочном стенде а) и в крейте компьютера б) 1 – печатная плата, 2 и 3 – BGA разъемы для подключения трансиверов, 4 – массив из 12 полимерных волноводов, 5 и 6 – многожильные волоконно-оптические кабели*

сигналов по изготовленной оптической шине превышает 120 Гбит/сек, что соответствует современному мировому уровню.

Заключение

Разработаны новые методы синтеза полифункциональных акриловых мономеров на основе третичных спиртов, обладающих высокой степенью фторирования (более 80%) и имеющих коэффициент затухания на уровне 0,1–0,2 дБ/см в телекоммуникационной области длин волн вблизи 1,5 мкм, что соответствует лучшим мировым образцам. Создан оригинальный спектроскопический рефрактометр, позволяющий измерять показатель преломления мономеров, композиций и полимеров на любой длине волны света в диапазоне от 0,4 до 1,7 мкм. По своим техническим характеристикам и функциональности он превосходит зарубежные аналоги – многоволновые рефрактометры производства фирм Schmidt-Haensch (Германия) и Atago (Япония). Методом контактной УФ фотолитографии при использовании актинического излучения с длиной волны 250-280 нм сформированы массивы полимерных волноводов на стандартной печатной плате FR4. Достигнута степень интеграции волноводов в массиве 625 шт/см, что в 2 раза превосходит плотность упаковки волноводов в оптической шине «*Green Optical Link*», разработанной фирмой IBM. Впервые в России изготовлен макетный образец оптической шины на печатной плате FR4 для микропроцессорных вычислительных систем, включающий 12 каналов со скоростями более 10 Гбит/с на канал. Суммарная скорость передачи световых сигналов по изготовленной оптической шине превышает 120 Гбит/сек. Данная разработка может быть использована при создании перспективных супер-ЭВМ экзафлопсной производительности.

Предложен новый физический подход для формирования полимерных волноводов, объединяющий технологию УФ фотолитографии и метод фронтальной полимеризации. Использование этого подхода позволяет обес-печить высокую степень пространственной однородности полимерного материала и уменьшение коэффициента затухания до значений, обусловленных собственным поглощением.

Литература

1. ***Zhou M.***
Low-loss polymeric materials for passive waveguide components in fiber optical telecommunication // Optical Engineering. – 2002. – V. 41, N 7. – PP. 1631–1643.
2. ***Khanarian. G., Celanese H.***
Optical properties of cyclic olefin copolymers // Opt. Eng. – 2001. – V. 40, N 6, – PP. 1024–1029.
3. ***Eldada L., Shacklette L.W.***
Advances in polymer integrated optic // IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics. – 2000. – V. 6, № 1. – PP. 54–68.
4. ***Han K., Kim D.B., Jang W.H., Rhee T.H.***
Chloro-fluorinated polyimides for low loss optical waveguides application. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – V. 38. – PP. L1249–L1251.
5. ***Erdogan T.***
Fiber grating spectra // J. of Lightwave Technology. – 1997. – V. 15. – PP. 1277–1294.
6. ***Sokolov V.I., Mishakov G.V., Panchenko V.Ya., Tsvetkov M.Yu.***
Routes to polymer-based photonics. // Optical Memory and Neural Networks Information Optics. – 2007. – V. 16, N 2. – PP. 67–74.
7. ***Kobayashi J., Matsuura T., Sasaki S., Maruno T.***
Fluorinated polyimide waveguides with low polarization-dependent loss and their applications to thermooptic switches // J. of Lightwave Technology. – 1998. – V. 16, N 4. – PP. 1024–1029.
8. ***Sokolov V.I., Panchenko V.Ya., Seminogov V.N.***
Narrowband 1,5-μm Bragg filter based on a polymer waveguide with a laser-written refractive-index grating // Quantum Electronics. – 2010. – V. 40, N 8. – PP. 739–742.
9. ***Ahn S.W., Steier W.H., Kuo Y.H.***
Integration of electro-optic polymer modulators with low-loss fluorinated polymer waveguides // Optics Letters. – 2002. – V. 27, № 23. – PP. 2109-2111.
10. ***Groh W.***
Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers // Macromol. Chem. – 1998. – V. 189. – PP. 2861–2874.
11. ***Offrein B.J., Berger C., Beyeler R., Dangel R., Dellman L., Horst F., Lamprecht T., Meier N., Budd R., Libsch F., Kash J.***
Parallel optical interconnects in printed circuit boards // Proc. of SPIE. 2005. V. 5990. 59900E1-59900E9.
12. ***Ахманов А.С., Наний О.Е., Панченко В.Я.***
Оптическая передача информации в супер - ЭВМ и микропроцессорных системах // Lightwave (Russian edition). – 2008. – № 3. – С. 46–49.
13. ***Doany F.E., Show C.L., Baks C.W., Kuchta D.M., Pepeljugoski P., Schares L., Budd R., Libsch F., Dangel R., Horst F., Offrein B.J., Kash J.A.***
160 Gb/s bidirectional polymer-waveguide board-level optical interconnects using CMOS-based transceivers // IEEE Transactions on advanced packaging. – 2009. – V. 32, N 2. – PP. 345–359.
14. http://www.ibm.com.
15. ***Igumnov S. M., Sokolov V.I., Men'shikov V.K., Mel'nik O.A., Boiko V.E., Dyachenko V.I., Nikitin L.N., Khaidukov E.V., Yurkov G.Yu., Buznik V.M.***
Fluorinated monomers and polymers with specific properties for integrated optics and photonics. // Doklady Chemistry. – 2012. – V. 446. I. 1. – PP. 183–187.
16. ***Йоффе Б.В.***
Рефрактометрические методы химии. / Ленинград. Химия. – 1983.
17. ***Sokolov V.I., Kitai M.S., Mishakov G.V., Molchanova S.I., Panchenko V.Y., Sokolova I.V.***
A spectroscopic refractometer for a 375-1150 nm wavelength range.// Instruments and experimental techniques. – 2011. – N 1. – PP. 157–158.
18. http://www.schmidt-haensch.com, http://www.atago.net.
19. ***Соколов В.И., Ахманов А.С., Игумнов С.М., Людвигсен Х., Панченко В.Я., Савельев А.Г., Хайдуков Е.В., Хайдуков К.В.***
Формирование массивов фторполимерных волноводов, обладающих высокой степенью интеграции, на печатной плате // Перспективные материалы, специальный выпуск. – 2013. – № 14. – С. 249–254.

English

Development of the Element Base for High-Speed Integrated Optic Devices Based on Novel Polymer Materials*

Viktor I. Sokolov – PhD, Head of Laboratory, Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS), 1, Svyatoozerskaya st., Shatura, Moscow Region, 140700, Russia
e-mail: visokol@rambler.ru

Alexander S. Akhmanov – PhD, Head of Department, Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS), 1, Svyatoozerskaya st., Shatura, Moscow Region, 140700, Russia
e-mail: asakhmanov@mail.ru

Alexander G. Savelyev – Junior Researcher, Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS), 1, Svyatoozerskaya st., Shatura, Moscow Region, 140700, Russia
e-mail: a.g.savelyev@gmail.com

Svetlana I. Molchanova – Researcher, Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS), 1, Svyatoozerskaya st., Shatura, Moscow Region, 140700, Russia
e-mail: cbeta34@ya.ru

Kirill V. Khaydukov – Junior Researcher, Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS), 1, Svyatoozerskaya st., Shatura, Moscow Region, 140700, Russia
email: haidukov_11@mail.ru

Evgeny V. Khaydukov – PhD, Researcher, Institute on Laser and Information Technologies (ILIT RAS), 1, Svyatoozerskaya st., Shatura, Moscow Region, 140700, Russia
e-mail: khaydukov@mail.ru

Sergey M. Igoumnov – Doctor of Sciences, Head of Laboratory, A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), 28,Vavilova St. Moscow, V-334, 119991, Russia
e-mail: igumnov01@yandex.ru

Andrey A. Tyutyunov – PhD, Researcher, A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), 28,Vavilova st., Moscow, V-334, 119991, Russia
e-mail: tuytuynov@rambler.ru

Vladislav Ya. Panchenko – Academician of RAS, Professor, Doctor of Sciences, Director of the Institute, Laser and Information Technologies Russian Academy of Sciences (ILIT RAS), 1, Svyatoozerskaya st., Shatura, Moscow Region, 140700, Russia
e-mail: panch@laser.ru

Abstract

Prospects for the development of integrated optics based on novel fluorinated materials are considered. Various aspects of UV photolithography technology to fabricate multi-mode and single-mode polymer waveguides are indicated. Results of scientific work focused on the development of high-speed optical data bus for microprocessor computer systems on the basis of polymer waveguide arrays on the printed circuit board are presented.

Keywords: fluorinated polymers, polymer waveguides, integrated optics, optical bus.

References

1. ***Zhou M.***
Low-loss polymeric materials for passive waveguide components in fiber optical telecommunication // Optical Engineering. – 2002. – V. 41, N 7. – PP. 1631–1643.
2. ***Khanarian. G., Celanese H.***
Optical properties of cyclic olefin copolymers // Opt. Eng. – 2001. – V. 40, N 6, – P. 1024–1029.
3. ***Eldada L., Shacklette L.W.***
Advances in polymer integrated optic // IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics. – 2000. – V. 6, N 1. – PP. 54–68.
4. ***Han K., Kim D.B., Jang W.H., Rhee T.H.***
Chloro-fluorinated polyimides for low loss optical waveguides application. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – V. 38. – PP. L1249–L1251.
5. ***Erdogan T.***
Fiber grating spectra // J. of Lightwave Technology. – 1997. – V. 15. – P. 1277–1294.
6. ***Sokolov V.I., Mishakov G.V., Panchenko V.Ya., Tsvetkov M.Yu.***
Routes to polymer-based photonics. // Optical Memory and Neural Networks Information Optics. – 2007. – V. 16, N 2. – PP. 67–74.
7. ***Kobayashi J., Matsuura T., Sasaki S., Maruno T.***
Fluorinated polyimide waveguides with low polarization-dependent loss and their applications to thermooptic switches // J. of Lightwave Technology. – 1998. – V. 16, N 4. – PP. 1024–1029.
8. ***Sokolov V.I., Panchenko V.Ya., Seminogov V.N.***
Narrowband 1.5-μm Bragg filter based on a polymer waveguide with a laser-written refractive-index grating // Quantum Electronics. – 2010. – V. 40, N 8. – P. 739–742.
9. ***Ahn S.W., Steier W.H., Kuo Y.H.***
Integration of electro-optic polymer modulators with low-loss fluorinated polymer waveguides // Optics Letters. – 2002. – V. 27, N 23. – PP. 2109-2111.
10. ***Groh W.***
Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers // Macromol. Chem. – 1998. – V. 189. – P. 2861–2874.
11. ***Offrein B.J., Berger C., Beyeler R., Dangel R., Dellman L., Horst F., Lamprecht T., Meier N., Budd R., Libsch F., Kash J.***
Parallel optical interconnects in printed circuit boards // Proc. of SPIE. 2005. – V. 5990. 59900E1-59900E9.
12. ***Akhmanov A.S., Nanii O.E., Panchenko V.Ya.***
Optical transmission of information in the super - computers and microprocessor systems // // Lightwave (Russian edition). – 2008. – N 3. – PP. 46–49. (in Russian).
13. ***Doany F.E., Show C.L., Baks C.W., Kuchta D.M., Pepeljugoski P., Schares L., Budd R., Libsch F., Dangel R., Horst F., Offrein B.J., Kash J.A.***
160 Gb/s bidirectional polymer-waveguide board-level optical interconnects using CMOS-based transceivers // IEEE Transactions on advanced packaging. – 2009. – V. 32, N 2. – PP. 345–359.
14. http://www.ibm.com.
15. ***Igumnov S. M., Sokolov V.I., Men'shikov V.K., Mel'nik O.A., Boiko V.E., Dyachenko V.I., Nikitin L.N., Khaidukov E.V., Yurkov G.Yu., Buznik V.M.***
Fluorinated monomers and polymers with specific properties for integrated optics and photonics. // Doklady Chemistry. – 2012. – V. 446, N 1. – PP. 183–187.
16. ***Ioffe B.V.***
Refractometric methods of chemistry. / Leningrad. Chemistry. – 1983.
17. ***Sokolov V.I., Kitai M.S., Mishakov G.V., Molchanova S.I., Panchenko V.Y., Sokolova I.V.***
A spectroscopic refractometer for a 375-1150 nm wavelength range.// Instruments and experimental techniques. – 2011. – N 1. – PP. 157–158.
18. http://www.schmidt-haensch.com, http://www.atago.net.
19. ***Sokolov V. I., Akhmanov A.S., Igumnov S.M., Ludvigsen H., Panchenko V.Ya., Savelyev A.G., Khaydukov E.V., Khaydukov K.V.***
Fabrication of the ARRAYS of fluorinated polymer waveguides with high integration level on the printed circuit board. // Perspektivnye materialy. – 2013. – N 14. – PP. 249–254. (in Russian).

* *The work was financially supported by RFBR (projects № 11-07-12005, 11-03-12068, 13-07-00976, 14-07-00759, 13-03-12265, № 13-07-12093)*

Подписано в печать 12.09.2014. Формат 60 x 90 $^{1}/_{8}$.
Печ. л. 11. Тираж 1100 экз.

Оригинал-макет ЗАО «ИТЦ МОЛНЕТ»
123104, г. Москва, Малый Палашевский пер., д. 6
Тел./факс: (495) 927 01 98,
e-mail: info@molnet.ru
Печать ООО «ТрансАвтоматизация»
121433, г. Москва, ул. Б. Филевская, д. 41, кор.1