РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ISSN 1605-8070
eISSN 2410-4639

ВЕСТНИК РФФИ

№1 (117) январь–март 2023 г.

ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК:
СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФОТОНИКИ ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА

стр. 12

ВЕСТНИК РФФИ №1 (117) ЯНВАРЬ–МАРТ 2023 Г.

Вестник Российского фонда фундаментальных исследований

№ 1 (117) январь-март 2023 года

Основан в 1994 году

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

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

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российский фонд фундаментальных исследований»

Адрес редакции:

119334, г. Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (499) 995-16-05

e-mail: pressa@rfbr.ru

Russian Foundation for Basic Research Journal

N 1 (117) January-March 2023

Founded in 1994

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media, 012620 of 03.06.1994 (print)

Registered by the Roskomnadzor FS77-61404 of 10.04.2015 (online)

The Founder
Federal State Institution
"Russian Foundation for Basic Research"

Editorial Address:

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

«Вестник РФФИ»
№ 1 (117) январь-март 2023 года

КОЛОНКА ТЕМАТИЧЕСКОГО РЕДАКТОРА

ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК: СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФОТОНИКИ ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА

"RFBR Journal"
N 1 (117) January-March 2023

THEMED ISSUE EDITOR'S COLUMN

THEMED SECTION: CONTEMPORARY CHALLENGES OF INFRARED PHOTONICS

О редакторе тематического блока профессоре Вячеславе Михайловиче Гордиенко

- *Заведующий лабораторией нелинейной оптики и сверхсильных световых полей Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (МГУ)*
- *Председатель координационного совета физического факультета МГУ по медицинской физике*
- *Член Бюро российского отделения Общества оптики и фотоники (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers – SPIE)*
- *Заместитель председателя экспертного совета РФФИ по физике*

- *Head of the Laboratory of Nonlinear Optics and Ultrastrong Light Fields of Lomonosov Moscow State University (MSU)*
- *Chairman of the Coordinating Council of the Faculty of Physics of MSU for Medical Physics*
- *Member of the Bureau of the Russian branch of Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)*
- *Deputy Chairman of the RFBR Expert Council in Physics*

Вячеслав Михайлович Гордиенко – хорошо известный в нашей стране и за рубежом ведущий специалист в области лазерной физики, нелинейной оптики и фотоники.

В.М. Гордиенко родился в 1944 г., в 1969 г. окончил физический факультет МГУ. В 1970 г. начал трудится на кафедре волновых процессов на физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, работал под руководством таких выдающихся ученых в области нелинейной оптики как академик Р.В. Хохлов и профессор С.А. Ахманов. В 1977 г. 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 1999 г. ему было присвоено звание профессора. В настоящее время является заведующим лабора-

торией нелинейной оптики им. Р.В. Хохлова кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

В.М. Гордиенко является одним из создателей нового направления в российской лазерной физике, связанного с взаимодействием сверхсильных световых полей с веществом. Под его руководством на отечественной технологической базе разработаны приоритетные решения по созданию пико- и фемтосекундных лазерных систем УФ и ИК диапазонов для реализации режима сверхсильного светового поля (более 10^9 В/см). Были также созданы фемтосекундная эксимерная XeCl и пикосекундная CO_2 мощные лазерные системы. Реализация нового поколения лазерных систем позволила выполнить цикл оригинальных исследований, результаты которых легли в основу докторской диссертации «Нелинейные взаимодействия интенсивного пико- и фемтосекундного лазерного излучения с веществом в сильно неравновесном состоянии».

В его лаборатории получены пионерские результаты по генерации рентгеновского излучения сверхкороткой длительности из высокотемпературной неравновесной плазмы, зажигаемой сверхинтенсивным (более 10^{16} Вт/см^2) лазерным излучением фемтосекундной длительности на поверхности твердотельной мишени; разработаны новые схемы применения нано- и микроструктурированных мишеней для управления параметрами лазерно-индуцированной микроплазмы; проведены исследования по инициированию термоядерных реакций в высокотемпературной фемтосекундной лазерной плазме; выявлена роль поверхностных электромагнитных волн в режиме генерации второй гармоники на мишенях с периодическим микрорельефом поверхности. Впервые продемонстрирована возможность лазерно-плазменного возбуждения низколежащих ядерных уровней Ta.

Сфера широких научных интересов профессора В.М. Гордиенко связана и с развитием методов и техники дистанционной доплеровской диагностики скорости ветра в атмосфере с использованием CO_2-лазеров, скорости движения аэрозольных потоков, в том числе и с использованием схем на основе фемтосекундных лазеров. Под руководством В.М. Гордиенко разработана концепция создания и реализована твердотельная фемтосекундная лазерная система на хром-форстерите ближнего ИК диапазона в интересах фундаментальных исследований и перспективных лазерных фемтотехнологий. С использованием интенсивного излучения фемтосекундной лазерной системы нового поколения на хром-форстерите обнаружен эффект возрастания выхода жесткого рентгеновского излучения при формировании микроканалов в твердотельных мишенях. Получены рекордные данные по эффективному преобразованию излучения фемтосекундного лазера на хром-форстерите в видимый и средний ИК диапазоны и др.

В последние годы научные интересы профессора В.М. Гордиенко сконцентрированы на проблеме «Микро- и нанообъекты в экстремальном состоянии». Им поставлены пионерские эксперименты по изучению нелинейно-оптических явлений, возникающих при взаимодействии высокоинтенсивного фемтосекундного лазерного излучения со сверхкритическими флюидами. На примере диоксида углерода и ксенона обнаружены особенности влияния нанокластеризации сверхкритической среды в области Видома на модификацию нелинейного показателя преломления. Проведены эксперименты по изучению вторичных процессов, возникающих в кластерной наноплазме под действием фемтосекундного лазерного излучения релятивистской интенсивности (более 10^{18} Вт/см^2). С использованием наноразмерных кластеров криптона, создаваемых при сверхзвуковом расширении газа высокого давления в вакуум, получены новые результаты по эффективной широкополосной генерации рентгеновского излучения (вплоть до 100 кэВ и более). Продемонстрирована возможность ускорения пучка электронов до МэВ-го уровня, выполнены пионерские эксперименты по совместной генерации терагерцевого и рентгеновского излучения в кластерной наноплазме, инициированной высокоинтенсивным фемтосекундным лазерным излучением. Исключительно важными являются полученные недавно пионерские результаты, направленные н исследования возможности генерации нейтронов в режиме взаимодействия лазерного излучения релятивистской интенсивности с дейтерийсодержащими наноагрегатами, возникающими при газодинамическом расширении в вакуум сверхкритического флюида. Продемонстрирована генерация нейтронов в DD-реакции при воздействии релятивистских ($I \approx 3 \cdot 10^{18}$ Вт/см^2) фемтосекундных лазерных импульсов на субмикронные агрегаты, созданными из однофазной сверхкритической смеси CO_2+CD_3OD, исходно находящейся во внекриогенных условиях.

Более 300 статей опубликовал В.М. Гордиенко в ведущих отечественных и зарубежных журналах. Он член программных комитетов ряда крупных международных и отечественных конференций по лазерной физике, нелинейной оптике, сверхсильным полям в плазме и др. Им

подготовлены 19 специалистов высшей квалификации – кандидатов физико-математических наук по лазерной физике, нелинейной оптике и фотонике. Среди его учеников есть и представители профессорско-преподавательского состава из ряда региональных вузов. Лаборатория нелинейной оптики имени академика Р.В. Хохлова, которой он руководит, продолжает традиции, заложенные этим всемирно известным ученым.

В.М. Гордиенко много лет является экспертом РФФИ, он является заместителем председателя экспертного совета РФФИ по физике, а в 2014 г. выступал в качестве приглашенного редактора тематического выпуска журнала «Вестник РФФИ» «Фотоника и перспективные лазерные и лазерно-информационные технологии».

About the Editor of the Themed Section Professor V.M. Gordienko

Vyacheslav Mikhailovich Gordienko is a well-known scientist in the field of laser physics, nonlinear optics and photonics in our country and abroad. V.M. Gordienko, born in 1944, graduated from the Physics Department of Moscow State University in 1969. In 1970, he began working at the Department of Wave Processes at the Faculty of Physics of Lomonosov Moscow State University under the supervision of such outstanding scientists in the field of nonlinear optics as Academician R.V. Khokhlov and Professor S.A. Akhmanov. He got his PhD, as well as his Doctor of Science Degree, in Lomonosov Moscow State University in 1977 and 1998, respectively. The subject of his doctoral thesis was devoted to nonlinear interactions of intense pico- and femtosecond laser radiation with matter in a highly nonequilibrium state. In 1999, he was awarded the title of Professor. Currently, he is the Head of the Academician Khokhlov Laboratory of Nonlinear Optics, Department of General Physics and Wave Processes, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University.

V.M. Gordienko was one of the founders of a new field in Russian laser physics related to the interaction of super-strong light fields with matter. Under his leadership, priority solutions for the creation of pico- and femtosecond laser systems of UV and IR ranges for the implementation of a super-strong light field mode (more than 10^9 V/cm) have been developed on the domestic technological base. Femtosecond excimer XeCl and picosecond CO_2 high-power laser systems were also created. The implementation of a new generation of laser systems made it possible to carry out a cycle of original research, the results of which formed the basis of the doctoral dissertation "*Nonlinear Interactions of Intense Pico- and Femtosecond Laser Radiation with a Substance in a Highly Nonequilibrium State*".

In his laboratory, pioneering results were obtained in the generation of ultrashort *X*-ray radiation from high-temperature nonequilibrium plasma ignited by ultra-intense (more than 10^{16} W/cm^2) femtosecond laser radiation on the surface of a solid-state target; new schemes for the use of nano- and microstructured targets for controlling the parameters of laser-induced microplasma were developed; studies were conducted on the thermonuclear reactions initiation in a high-temperature femtosecond laser induced nearsurface plasma; the role of surface electromagnetic waves in the process of second harmonic generation on targets with periodic microrelief of the surface is revealed. The possibility of laser-plasma excitation of low-lying nuclear Ta levels has been demonstrated for the first time.

The scope of Professor V.M. Gordienko broad scientific interests is also connected with the development of methods and techniques for remote Doppler diagnostics of wind velocity in the atmosphere using CO_2-lasers, the speed of aerosol flows, including the use of schemes based on femtosecond lasers. Under his the direction, the concept of creating and implementing a solid-state femtosecond laser system based on near-IR chromium-forsterite was developed in the interests of fundamental research and promising laser femtotechnologies. Using the intense radiation of a new generation femtosecond laser system on chromium forsterite, the effect of

increasing the output of hard *X*-ray radiation during the formation of microchannels in solid-state targets was detected, record data were obtained on the effective conversion of the radiation of a femtosecond laser on chromium forsterite into the visible and medium IR ranges, *etc*.

In the last 7-8 years, Professor V.M. Gordienko research interests have been focused on the problem of "Micro and Nanoobjects in an Extreme State". He conducted pioneering experiments to study nonlinear optical phenomena occurring from the interaction of high-intensity femtosecond laser radiation with supercritical fluids. On the example of carbon dioxide and xenon, the peculiarities of the effect of nanoclusterization of a supercritical medium in the Vidome region on the modification of the nonlinear refractive index were found. Experiments have been carried out to study secondary processes appearing in cluster nanoplasma under the action of femtosecond laser radiation of relativistic intensity (more than 10^{18} W/cm^2). Using nanoscale krypton clusters created by supersonic expansion of a high-pressure gas into a vacuum, new results on effective broadband generation of *X*-rays (up to 100 keV) have been obtained. The possibility of accelerating the electron beam to the MeV level has been demonstrated, and pioneering experiments on the joint generation of terahertz and *X*-ray radiation in cluster nanoplasma initiated by high-intensity femtosecond laser radiation have been performed. The recently obtained pioneering results aimed at investigating the possibility of neutron generation in the mode of interaction of laser radiation of relativistic intensity with deuterium-containing nanoaggregates arising during gas-dynamic expansion of a supercritical fluid into a vacuum are extremely important. Neutron generation in the DD reaction under the influence of relativistic ($I \approx 3 \cdot 10^{18}$ W/cm^2) femtosecond laser pulses on submicron aggregates created from a single-phase supercritical mixture of CO_2+CD_3OD initially located in cryogenic free conditions is demonstrated.

More than 300 scientific papers have been published by V.M. Gordienko in leading domestic and foreign journals. He is a member of the Program Committees of a number of major international and domestic conferences on laser physics, nonlinear optics, super-strong fields in plasma, *etc*. He was supervisor of nineteen PhD of physical and mathematical sciences in laser physics, nonlinear optics and photonics. Among his students, there are also representatives of the teaching staff from a number of regional universities. The Laboratory of Nonlinear Optics named after Academician Khokhlov, which he directs, continues the traditions lay down by this world-famous scientist.

V.M. Gordienko has been the RFBR scientific expert for many years, he is Deputy Chairman of the Expert Council on Physics, and in 2014 has acted as a guest editor of the topical issue of the *RFBR Journal* themed as "*Photonics and Advanced Laser and Laser Information Technologies*".

Инфракрасная фотоника – вызовы времени

В.М. Гордиенко

Фотоника и устройства, произведенные на основе фотонных технологий, стали неотъемлемой частью повседневной жизни современного общества. Мировые тенденции указывают на то, что фотонные технологии в ближайшем будущем будут иметь решающее значение в различных секторах экономики и общественно-социальной сферы, включая цифровую инфраструктуру, энергетику, логистику, обрабатывающую промышленность, агропромышленность, продовольственный сектор, здравоохранение, космос, безопасность и оборону.

ИК-диапазон простирается от длин волн около 1 мкм до примерно 20 мкм. Эта спектральная область представляет значительный научно-технологический интерес. Поскольку в атмосфере существуют окна прозрачности, то возникают возможности развития таких направлений как ИК лазерная дистанционная диагностика загрязняющих примесей и парниковых выбросов, поиск эффективных каналов связи и дистанционной передачи энергии. Новые решения в технике генерации мощных фемтосекундных ИК лазерных систем создают условия для инициирования новых подходов по нелинейной атмосферной оптике и реализации методов дистанционной генерации вторичного излучения в атмосфере.

Работы по разработке и созданию элементной базы ИК фотоники стимулируют развитие цифровых технологий, создание будущей высокопроизводительной цифровой инфраструктуры, что и является фундаментом технологического уклада современного государства.

Активно разрабатываемые в настоящее время различными научными коллективами так называемые двумерные наноматериалы (2D-наноматериалы) представляют собой новый класс материалов, состоящих из одного или нескольких слоев атомов. Уже в ближайшем будущем 2D-наноматериалы будут иметь ключевое значение при создании передовых технологий. Так, 2D-наноматериалы сыграют важную роль в создании фотодетекторов нового поколения из-за их квантового ограничения и отличных электронных и фотоэлектрических свойств. Комбинация фототранзисторов на основе 2D-гибридных структур с другими материальными платформами, такими как квантовые точки, органические материалы или плазменные наноструктуры, демонстрирует сверхчувствительные и широкополосные возможности оптического обнаружения, которые нельзя отнести к отдельным составляющим сборки. Следует отметить, что в последние годы наноматериалы привлекли значительное внимание и в нанобиомедицине в качестве нового класса функциональных материалов. Они перспективны для биомедицинских приложений из-за своей особой структуры и уникальных свойств, которые позволяются сочетать диагностику и лечебный процесс.

Управление светом на субволновом масштабе является в настоящее время магистральной задачей для фотонно-информационной индустрии, для разработки новых подходов в биоинформатике. Использование одновременно массивов наноантенн с разными структурными параметрами на одном чипе позволяет реализовать несколько плазмонных резонансов в среднем ИК диапазоне с энергией, близкой к энергии основных колебательных мод органических наноструктур, что может быть использовано для детектирования и идентификации малых концентраций органических веществ.

Таким образом, нанотехнологии становятся стратегическим научно-техническим направлением, а наноразмерные материалы, являясь строительными блоками нового класса устройств, представляют интерес в связи с проявлением новых свойств и функциональных возможностей, обязанных переходу к наномасштабному уровню.

Фотоприемники являются одним из ключевых компонентов современных технологий, создаваемых для преобразования световых сигналов в электрические. Они используются в интересах многочисленных технических и специальных приложений. В настоящее время пристальный интерес вызывают фотоприемники на основе материалов с пониженной размерностью и их гетероструктур. Разработка ИК-фотодетекторов, функционирующих при комнатной температуре, является актуальной научно-технологической проблемой. При решении практически значимых задач, связанных с ИК-фотодетекторами, необходимо обеспечение условий существенного поглощения в ближнем и среднем ИК диапазонах при отклике на засветку уже при комнатной температуре. Именно поэтому, по данным зарубежных источников, в ближайшие годы доминирующее место на рынке ИК фотонных устройств и телекоммуникационных систем будут занимать различного рода фотосенсоры и измерительные приборы на их основе.

За последнее десятилетие волоконно-оптические лазеры продемонстрировали впечатляющий прогресс в масштабировании выходной мощности, производительности и различных применениях, что делает их самым быстрорастущим бизнесом. Так, согласно отчету Allied Market Research, рынок волоконных лазеров по прогнозам, достигнет 4.4 млрд долларов к 2025 г., увеличившись в среднем на 12% с 2018 по 2025 г. Эти лазеры функционируют в непрерывном и фемтосекундном импульсно-периодическом режиме генерации. Существенно, что когерентная или спектральная комбинации становятся эффективными методиками масштабирования мощности волоконных лазеров, позволяя выйти на 100-киловаттный уровень с высоким пространственным качеством выходного лазерного излучения. В ближайшем будущем это позволит реализовать ряд передовых приложений, например, для направленной транспортировки энергии. В этом аспекте можно говорить и о необходимости создания волоконных ИК лазеров с использованием интеллектуальных схем, обеспечивающих процесс оптимизации, в частности, дистанционного взаимодействия лазерного излучения с веществом с использованием сигналов обратной связи при изменяющихся внешних условиях.

Нелинейно-оптические преобразования интенсивного лазерного излучения в значительной степени направлены на получение новых знаний о веществе. Можно ожидать, что развитие техники генерации мощного ИК лазерного излучения позволит уже в ближайшем будущем получить новые яркие научные результаты. Здесь необходимо отметить активность в создании квазинепрерывных нелинейно-оптических преобразователей излучения мощных фемтосекундных волоконных лазеров в среднем ИК-диапазоне. Продвижение нелинейно-оптических исследований в область среднего ИК-диапазона с использованием мощных ИК лазерных систем, работающих в импульсно-периодическом режиме и генерирующих импульсы фемтосекундной длительности, позволило продемонстрировать и новые возможности этих устройств. Так, реализован эффективный режим филаментации в воздухе и в иных газовых средах в силу квадратичной зависимости критической мощности самофокусировки от длины волны. Возникли новые возможности исследований плазменных нелинейностей, инициируемых в газовых средах за счет индуцируемых лазерным полем внутриплазменных токов. Появились ранее недоступные условия для эффективной дистанционной вторичной генерации когерентного широкополосного электромагнитного излучения ТГц-СВЧ-суперконтинуума в газовых средах.

Предмет ИК фотоники, который, как уже отмечалось, является стратегически важной областью научно-технических исследований, был положен в концепцию целевой конкурсной программы РФФИ. В настоящем выпуске журнала «Вестник РФФИ» представлены статьи, основу которых составляют перспективные научные результаты, полученные в ходе выполнения проектов, прошедших конкурсный отбор. Эти статьи содержат новые фундаментальные знания по таким направлениям, как низкоразмерные материалы, ИК сенсоры и апконвертирующие детектирующие структуры, ИК волоконные лазеры, интеллектуальные волоконные лазерные системы нового поколения, всевозрастающая роль которых в грядущих технологиях становиться доминирующей. Наконец, отдельная статья посвящена актуальным проблемам нелинейной оптики среднего ИК-диапазона.

В заключение следует отметить, что опыт проведения конкурса «Современные проблемы фотоники инфракрасного диапазона» и достигнутые по его итогам научные результаты еще раз подтвердили эффективность реализации способа решения ключевых научных задач, отвечающих современным вызовам. Он отличается поддержкой экспериментальных и теоретических исследований, направленных на получение фундаментальных научных результатов по тематическим направлениям, сформированным Российским фондом фундаментальных исследований в интересах реализации «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации». Принципиально, что поставленные задачи осуществляются учеными на основе междисциплинарных исследований. Такой подход становится особенно важным в кризисных условиях и способствует научно-техническому прогрессу нашей страны в особый период времени, который провозглашен как десятилетие науки.

Оптические свойства двумерных слоисто-упорядоченных структур в инфракрасном диапазоне*

И.М. Фрадкин, Д.А. Чермошенцев, Е.В. Аникин, С.А. Дьяков, Н.А. Гиппиус

Инфракрасная оптика крайне широко распространена в современной науке и технике. Именно в инфракрасном диапазоне работает практически всё телекоммуникационное оборудование, тепловое излучение наиболее ярко выражено также в инфракрасной области спектра, а приборы ночного видения, в свою очередь, основаны на его детектировании. Инфракрасное излучение играет важную роль в ближнепольном радиационном теплопереносе, а также используется в спектроскопии и многих других научных задачах. В последние годы получили широкое распространение передовые методы наноструктурирования, направленные на управление светом на наномасштабах. В частности, активно применяются фотонные кристаллы, метаповерхности и нанорезонаторы. В этой работе мы рассматриваем возможности использования двумерных слоисто-упорядоченных структур в оптическом и инфракрасном диапазонах. В частности, мы рассматриваем возможность применения поверхностных волн Дьяконова в ограниченных средах, а также коллективных резонансов в решетках плазмонных наночастиц. Оба типа структур позволяют локализовать свет на субмикрометровых масштабах, усиливать взаимодействия света с веществом и эффективно управлять распространением электромагнитных волн.

Ключевые слова: фотонный кристалл, поверхностные волны Дьяконова, дипольное приближение, волновод, металлические частицы.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-20032).*

Поверхностные волны Дьяконова в ограниченных средах

Введение

Поверхностные электромагнитные волны, распространяющиеся вдоль границы раздела двух сред, в последние десятилетия являются предметом обширных исследований, поскольку представляют собой одно из фундаментальных понятий нанофотоники. Понимание оптических свойств поверхностных волн имеет большое значение для реализации их практического применения. Существует несколько типов поверхностных волн, различающихся типом материала, областью существования, постоянной распространения, профилем затухания и т. д. Среди различных типов поверхностных волн выделяют поверхностный плазмон-поляритон на границе металл-диэлектрик [1], таммовские поверхностные состояния на границе фотонного кристалла [2, 3], поверхностные солитоны на нелинейной границе раздела [4] и многие другие. Другим семейством поверхностных волн являются поверхностные волны Дьяконова (ПВД), существующие на границе раздела двух сред, по крайней мере одна из которых является анизотропной, как это было предсказано в 1988 г. в работе [5]. В этой пионерской работе первая среда была изотропным диэлектриком, а вторая среда – анизотропным одноосным диэлектриком и оптической осью, параллельной границе раздела. Было показано, что в такой системе существуют поверхностные волны, если анизотропия является положительной. Позже было продемонстрировано, что различные комбинации изотропных, одноосных, двухосных


ФРАДКИН Илья Маркович
Сколковский институт науки и технологий


ЧЕРМОШЕНЦЕВ Дмитрий Александрович
Международный центр квантовой оптики и квантовых технологий


АНИКИН Евгений Викторович
Российский квантовый центр


ДЬЯКОВ Сергей Александрович
Сколковский институт науки и технологий


ГИППИУС Николай Алексеевич
профессор,
Сколковский институт науки и технологий

и хиральных материалов также поддерживают ПВД [6–8].

Узкий диапазон углов распространения осложняет экспериментальное наблюдение ПВД, в результате чего первое обнаружение этих волн было продемонстрировано только в 2009 г. в работе [9]. Авторы это работы использовали конфигурацию Отто – Кретчмана для наблюдения ПВД на границе двухосного кристалла и изотропной жидкости. Другим перспективным подходом к экспериментальному получению ПВД является использование тонких пленок между анизотропной и изотропной средами [10]. В таких системах направлением распространения гибридных ПВД можно управлять, изменяя показатель преломления изотропной среды. Результаты, представленные в работе [10], показывают, что эти типы волн можно использовать для сенсорных применений.

В ряде публикаций показано, что ПВД могут существовать на границе раздела изотропных материалов и материалов с искусственно созданной анизотропией формы [11, 12]. Более того, как теоретически показано в [13], в метаматериале, состоящем из чередующихся слоев металлов и диэлектрика, могут возникать экзотические типы поверхностных волн, такие как плазмоны Дьяконова и гибридные плазмоны. В таких структурах угловой диапазон существования ПВД может быть расширен до 65 градусов.

Как и другие поверхностные волны, возможность практического использования ПВД в конечном счете зависит от того, могут ли они существовать в резонаторных структурах конечных размеров. В [14] показано, что ПВД могут быть конформно преобразованы в связанные состояния цилиндрических метаматериалов. ПВД также были теоретически предсказаны в анизотропных цилиндрических волноводах [15].

Настоящий раздел посвящен теоретическому исследованию ПВД, распространяющихся на плоской границе раздела двух однородных анизотропных диэлектриков, оси которых ортогональны друг другу и параллельны границе раздела, а сами диэлектрики ограниченны с двух сторон однородными полупространствами воздуха. Мы рассмотрим два типа таких волноводных структур: в первом типе оптические оси диэлектриков образуют углы 0 и 90° к вертикальным границам волновода, а во втором типе – углы 45° к этим границам (*рис. 1*). Мы покажем, что такие геометрии приводят к существованию ПВД с новыми свойствами, отсутствовавшие у классических ПВД.

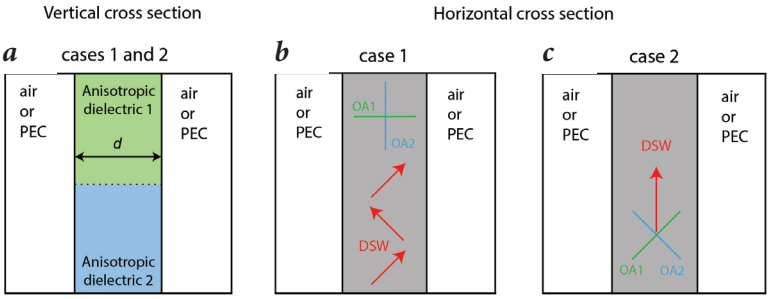


Рис. 1. *Вертикальное (a) и горизонтальное (b, c) сечения для разных случаев расположения оптических осей (OA1 и OA2) анизотропных материалов относительно вертикальных стенок. В первом случае оптические оси перпендикулярны друг другу и образуют углы 0 и 90° с границами волновода. Во втором случае оптические оси также перпендикулярны друг другу, но образуют углы 45° с границами волновода. Из работ [16] и [17].*

Интерфейс двух одноосных кристаллов

Мы начнем наше обсуждение с рассмотрения плоской бесконечной границы между двумя полубесконечными анизотропными одноосными средами, как показано на *рис. 2a*.

Численное решение волнового уравнения для поверхностной волны Дьяконова представлено на *рис. 2c* красной кривой. Видно, что ПВД существует вблизи пересечения изочастотных контуров необыкновенных волн с нулевой проекцией волнового вектора на ось z в верхнем и нижнем полупространствах. Диапазон волновых векторов существования ПВД определяет узкую область азимутального угла вблизи биссектрисы между оптическими осями кристаллов, в которой может распространяться ПВД (*рис. 2b*). Это согласуется с результатами, опубликованными в работах [18, 19] для двух симметричных одноосных анизотропных кристаллов.

Далее мы вычислили парциальные вклады обыкновенной и необыкновенной волн в ПВД, а также отношение напряженностей их электрических полей в наиболее симметричном случае. *Рис. 2e* показывает, что при показателе анизотропии, равном 2, вклад необыкновенной волны является доминирующим. Угловые зависимости величины вертикальной составляющей волнового вектора и постоянной распространения ПВД для диэлектрических проницаемостей представлены на *рис. 2d*. Видно, что необыкновенная волна затухает медленнее, чем обыкновенная. В точках отсечки мнимая часть вертикальной составляющей волнового вектора

обращается в нуль и решение больше не локализовано вблизи интерфейса. Стоит отметить, что в наиболее симметричном случае ПВД затухает в верхнем и нижнем полупространствах одинаково.

Дисперсионное соотношение ПВД может быть найдено аналитически для наиболее симметричного случая, когда поверхностная волна Дьяконова распространяется по биссектрисе угла, в которой она может существовать.

Как и многие поверхностные волны, ПВД имеют круговую поляризацию. Степень круговой поляризации зависит от фактора анизотропии, от азимутального угла распространения и от координаты z, где рассматривается электрическое поле. Как было показано в работе [16] при факторе анизотропии, равном 3, степень круговой поляризации равна единице. В пределе малой анизотропии она стремится к 0, то есть ПВД становится почти линейно поляризованной. С помощью моделирования, выполненного методом матрицы рассеяния [20–22], мы можем рассчитать степень круговой поляризации в менее симметричном случае. В результате мы получим, что по мере удаления от границы степень круговой поляризации уменьшается и меняет знак (*рис. 2g*). При варьировании азимутального угла (*рис. 2h*) мы обнаружим, что зависимость степени круговой поляризации от азимутального угла слабая, однако для всех азимутального углов, меньших 45°, эта величина меньше единицы. Кроме того заметим, что ориентация конусов поляризации в ПВД меняется с координатой z.

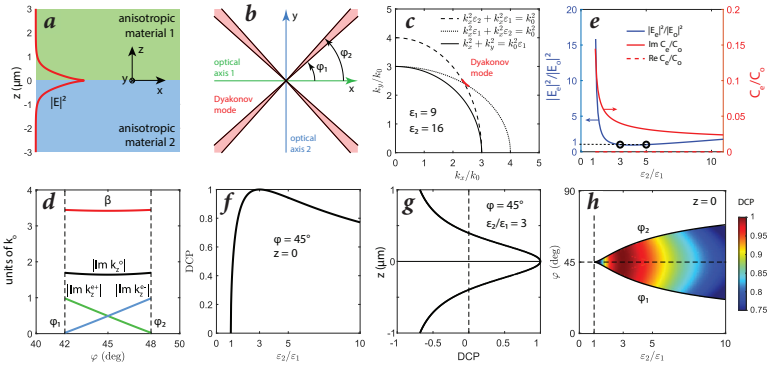


Рис. 2. a – Граница раздела двух анизотропных материалов. Красные линии показывают профиль напряженности электрического поля. b – Вид сверху на границу раздела. Красные заштрихованные области показывают конусы, в которых возможно распространение ПВД. c – Изочастотный контур обыкновенной волны (сплошная черная линия) и необыкновенной волны в анизотропных материалах 1 и 2 (штриховая и пунктирная линии), а также ПВД (красная линия) в k-пространстве. d – Азимутальные угловые зависимости постоянной распространения ПВД и модулей мнимых частей вертикальных проекций волновых векторов обыкновенной и необыкновенной волн в анизотропных материалах 1 и 2. Черные пунктирные линии ограничивают область существования ПВД. e – Отношение напряженностей электрических полей обыкновенной и необыкновенной волн, формирующих ПВД (синяя линия), и отношение коэффициентов парциальных вкладов обыкновенной и необыкновенной волн (красные линии) как функции коэффициента анизотропии. f – Степень круговой поляризации ПВД при z=0, распространяющейся при азимутальном угле в 45°, как функция коэффициента анизотропии. g – Степень круговой поляризации ПВД, как функция координаты z. h – Толстые черные линии обозначают границы диапазона существования ПВД в зависимости от фактора анизотропии. Цветная карта показывает коэффициент анизотропии и зависимость степени круговой поляризации ПВД от азимутального угла. Из работы [16].

Поверхностные волноводные моды Дьяконова: случай 1

Рассмотрим теперь систему двух анизотропных слоев, имеющих плоскую границу при z=0, неограниченную в направлении y и ограниченную в направлении x двумя вертикальными плоскостями с координатами x=0 и x=d, как показано на *рис. 3a, b*. Мы рассматриваем случаи, когда в качестве полупространств слева и справа выбраны воздух и идеальный электрический проводник (Perfect electric conductor, PEC). Как показано в работе [16], при падении ПВД на вертикальную границу, максимальный коэффициент отражения достигается при угле падения 45°. Если отраженная волна встречает вторую границу, параллельную первой, то процесс многократного отражения продолжается до тех пор, пока вся энергия ПВД не будет рассеяна. При условии, что одна из оптических осей параллельна границе, а другая перпендикулярна границе (*рис. 3b*), можно ожидать, что в такой структуре существует поверхностная волноводная мода Дьяконова (ПВМД).

Для описания свойств таких мод заметим, что описанный волновод имеет зеркальные симметрии, поэтому в случае отражения от поверхности идеального проводника можно довольно легко получить аналитические выражения для свойств ПВДМ. Эти соображения позволяют найти закон дисперсии ПВМД. Дисперсионные кривые ПВМД, рассчитанные для случая границы с идеальным проводником и при помощи пакета COMSOL Multiphysics для случая границы с воздухом показаны на *рис. 3c, g* черными и красными линиями соответственно. Для сравнения на *рис. 3c, g* также показаны дисперсии необыкновенных волноводных мод (EWM) верхней и нижней пластин, которые имеют TE и TM поляризации соответственно из-за специфических ориентаций тензора диэлектрической проницаемости и гра-

ничного условия для идеального электрического проводника. Величины k_y и k_0 отложены в единицах $1/d$, что делает отображаемые дисперсионные кривые универсальными с точки зрения ширины волновода d. Видно, что ПВМД появляются вблизи пересечения необыкновенных волноводных мод. Заметим, что дисперсионные кривые ПВМД имеют точки отсечки, происходящие от угловых отсечек ПВД на бесконечной границе раздела. Обратите внимание, что точки отсечки для ПВМД для случая границы с воздухов определены лишь приблизительно из-за ограничения размера расчетной области в COMSOL. Зависимость постоянной распространения от ширины волновода также может быть рассчитана для случая идеального проводника и показана на *рис. 3f* вместе с той же зависимостью, рассчитанной в COMSOL для случая воздуха. Для сравнения на *рис. 3e* также показаны зависимости постоянной распространения от ширины волновода для необыкновенных волноводных мод верхней и нижней пластин. Диапазон d, в котором может распространяться ПВМД, определяется угловой областью существования ПВД на бесконечной границе раздела. С увеличением коэффициента анизотропии область существования ПВМД расширяется (*рис. 3d*), а при большой анизотропии области существования ПВМД с разными номерами мод n перекрываются. Стоит отметить, что мы сравнили аналитические результаты, полученные из уравнения для случая идеального проводника, с моделированием, выполненным в COMSOL Multiphysics, и получили отличное совпадение (не показано на *рис. 3*).

Как показано в работе [16], при отражении ПВМД от полупространства идеального проводника при угле падения 45° отсутствует рассеяние и, следовательно, ПВМД распространяется вдоль волновода без потерь. Однако в случае воздушного полупространства даже при таком угле падения коэффициент отражения меньше единицы. Это означает, что в плоском волноводе, окруженном воздухом, ПВМД могут иметь радиационные потери, которые рассеивают энергию ПВМД на волноводные моды верхней и нижней пластин. Как в работе [15], мы рассчитываем длину затухания ПВМД, выраженную в единицах длины волны ПВМД. На *рис. 3f* показана рассчитанная в COMSOL Multyphysics зависимость этой величины от ширины волновода. Видно, что FOM стремится к бесконечности вблизи точек отсечки, между которыми есть локальный минимум. Заметим также, что для ПВМД 1 порядка длина распространения бесконечна. Чтобы объяснить это, можно вычислить интегралы перекрытия между ПВМД и волноводными модами верхней и нижней пластин (см. дополнительные материалы работы [16]). Оказывается, что для ПВМД 1 порядка интегралы перекрытия обращаются в нуль, что указывает на то, что связь этой моды с волноводными модами пластин невозможна из-за несоответствия их симметрий. Поскольку утечек излучения в воздух нет, мы приходим к выводу, что ПВМД 1 порядка не имеет радиационных потерь и, следовательно, имеет бесконечную длину распространения. Радиационные потери ПВМД более высокого порядка полностью объясняются их связью с волноводными модами пластин.

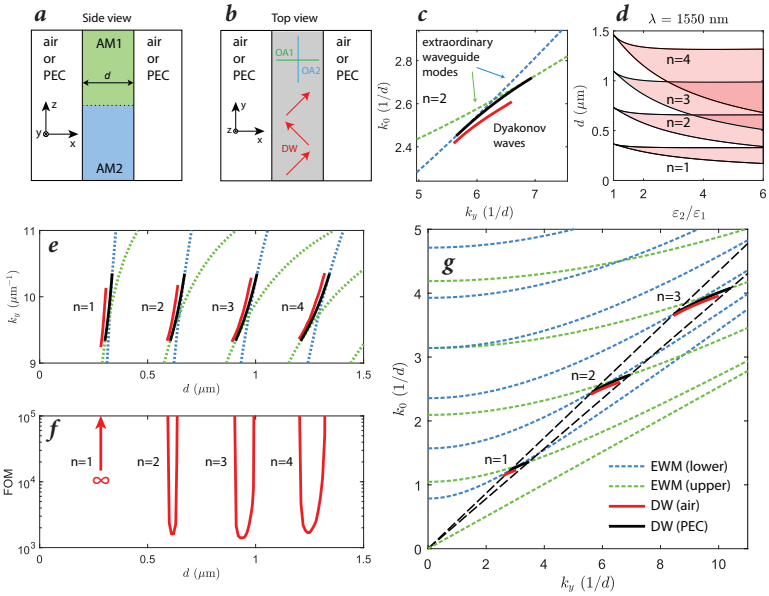


Рис. 3. Вид сбоку (a) и вид сверху (b) границы раздела двух анизотропных материалов, ограниченных полупространствами воздуха или идеального электрического проводника (PEC) слева и справа. Оптические оси анизотропных материалов параллельны осям координат, как показано зелеными и синими линиями на панели (b). Поверхностная волна в такой конфигурации представляет собой суперпозицию ПВД, отражающихся с обеих сторон границы под углом α=45°, как показано на панели (b) красными стрелками. c, e и g – Необыкновенные волноводные моды (EWM) в верхней и нижней анизотропной пластине (штриховые зеленые и синие линии), показанные для случая, когда полубесконечные среды слева и справа представляют собой воздух (красная линия) и идеальный проводник (черная линия). d – Диапазон ширины волновода, d, в котором существуют ПВМД. f – длина затухания ПВМД, рассчитанная для воздуха в качестве полубесконечных сред. Из работы [16].

Далее рассмотрим распределения полей в ПВМД. На *рис. 4a* показаны профили поперечного электрического поля ПВМД 2 порядка в волноводе,

окруженном воздухом, рассчитанные для различной ширины волновода внутри области существования ПВМД.

Видно, что при ширине волновода 610 нм мода локализована вблизи границы раздела, почти одинаково проникая в верхнюю и нижнюю пластины. В то же время при ширинах, близких к отсечкам 600 нм и 620 нм, локализация моды оказывается смещенной вверх или вниз. ПВМД наследуют эти специфические свойства своей локализации от классических ПВД на бесконечном интерфейсе. В случае окружения идеальным проводником ширины волновода, соответствующие наиболее симметричному проникновению моды ПВМД в пластины, можно найти из уравнения, задав азимутальный угол распространения ПВД равным 45°. Смещение ПВМД в сторону верхних или нижних пластин объясняет локальный минимум в зависимости длины затухания этой моды от ширины волновода, показанный на *рис. 3f*.

На *рис. 4b, c* показаны профили интенсивности электрического и магнитного полей ПВМД 1 и 2 порядка. Для воздушного окружения профиль напряженности электрического поля ПВМД n порядка имеет n+1 локальных максимумов в верхней плите и n локальных максимумов в нижней плите. Напряженность магнитного поля в обоих случаях имеет n локальных максимумов. Для окружения идеальным проводником ситуация иная: существует n (или n+1) локальных максимумов в верхнем (или нижнем) волноводе для электрического поля и n+1 локальных максимумов для магнитного поля. Проекции векторов напряженностей электрического и магнитного поля на плоскости xz и xy показаны на *рис. 4d, e, f* для ПВМД 1 порядка. На *рис. 4f* можно увидеть периодическую картину, которая демонстрирует распространение ПВМД вдоль волновода. Как показано в работе [16], электрическое и магнитное поля в ПВМД поляризованы по кругу, как и в обычных ПВД, однако ориентация эллипса поляризации и степень круговой поляризации зависят также от координаты x.

Таким образом мы показали, что одномерное ограничение заставляет ПВМД распространяться в направлении, в котором не могут распространяться классические ПВД. Действительно, как показано на *рис. 2b*, ПВД существуют в малом угле вокруг биссектрисы между оптическими осями верхнего и нижнего анизотропных материалов, а ПВМД распространяются вдоль одной из этих оптических осей. Эта особенность отличает поверхностные волноводные моды Дьяконова от классических поверхностных волн Дьяконова.

Поверхностные волноводные моды Дьяконова: случай 2

Рассмотрим теперь волновод, аналогичный волноводу из предыдущего раздела, но с осями анизотропных материалов, расположенных под углами 45° к вертикальным границам. Схема такого волновода показана на *рис. 5a, b*. Он состоит из двух анизотропных диэлектрических пластин, имеющих некоторую ширину в одном направлении, бесконечных в другом направлении и полубесконечных в третьем направлении. Эти два диэлектрика имеют разную ориентацию оптических осей,

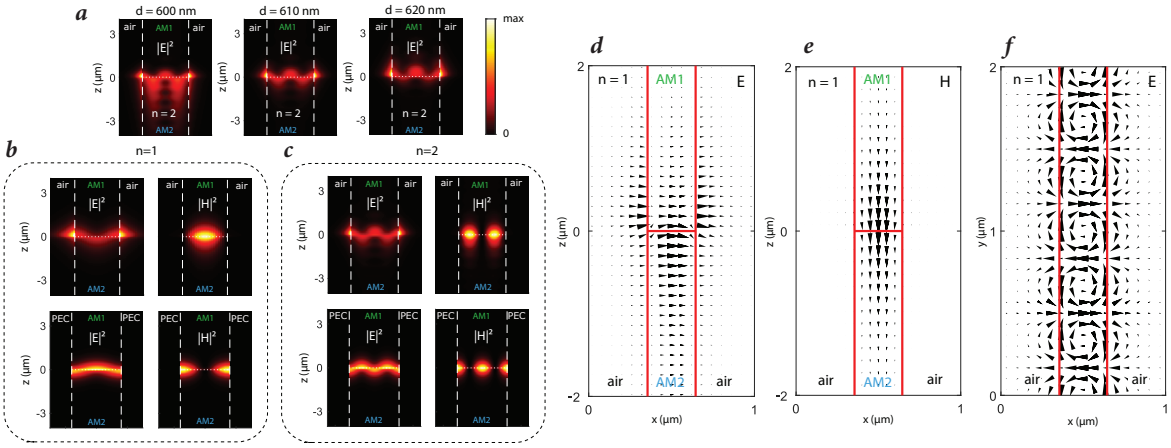


Рис. 4. a – Профили электрического поля в сечении xz в ПВМД 2 порядка, рассчитанные для волноводов разной ширины. b, c – Профили напряженности электрического поля в сечении xz в ПВМД 1 и 2 порядка, рассчитанные для воздуха и идеального проводника в качестве бесконечных полупространств. d, e, f – Векторы напряженности электрического и магнитного поля в вертикальных сечениях. Расчеты выполнены для разных ширин волновода и постоянны распространения ПВД. Из работы [16].

и между ними имеется граница раздела в плоскости. Хотя нас, в основном, интересует случай двух одноосных сред, мы расширим сферу нашей компетенции до рассмотрения двухосных кристаллов с близкими тензорами диэлектрической проницаемости, оси которых повернуты на 45° относительно исходной системы координат. В работе [17] мы показали, что в такой системе могут распространяться поверхностные волны. Для этого мы использовали теорию возмущений по недиагональной части тензора диэлектрической проницаемости. Без возмущения волновод трансляционно инвариантен в обоих направлениях, а все собственные моды имеют вид плоских волн. При наличии возмущения ПВД может появиться с более низкой частотой, чем все волноводные моды при фиксированной проекции волнового вектора на ось *x*. При слабом возмущении ПВД медленно затухает по мере удаления от границы раздела. Благодаря этому можно описать ПВД в терминах невозмущенных мод волновода, умноженных на медленно меняющуюся огибающую.

Заключение к разделу

Мы аналитически и численно продемонстрировали существование волноводных мод Дьяконова, которые могут распространяться без потерь на границе раздела двух анизотропных диэлектрических волноводов. На дисперсионной диаграмме ПВД существуют вблизи пересечения низших TE- и TM-мод анизотропных волноводов. Мы показали, что ПВД, как правило, локализованы на границе раздела, но при определенных условиях могут иметь и дополнительные локальные максимумы напряженности поля на некотором расстоянии от границы раздела.

Метаповерхности из решеток плазмонных наночастиц

Плазмонные материалы играют важную роль в современной фотонике. Большинство их уникальных оптических свойств обусловлено отрицательным значением диэлектрической проницаемости на оптических частотах. Это уникальное свойство ограничивает проникновение электромагнитных полей в металлы, но одновременно локализует их в непосредственной близости от плазмонных наночастиц или плазмонных поверхностей. В частности, это приводит к появлению широко известных поверхностных плазмонных резонансов (surface plasmon resonance, SPR), которые соответствуют модам, распространяющимся вдоль границ раздела металл/диэлектрик, и локализованных поверхностных плазмонных резонансов (localized surface plasmon resonance, LSPR) в плазмонных наночастицах субволнового размера. Плазмонные моды позволяют преодолеть дифракционный предел, локализовать свет на субволновом масштабе и усилить взаимодействие свет – материя. Такие возможности нашли широкое применение в поверхностно-усиленной комбинацион-

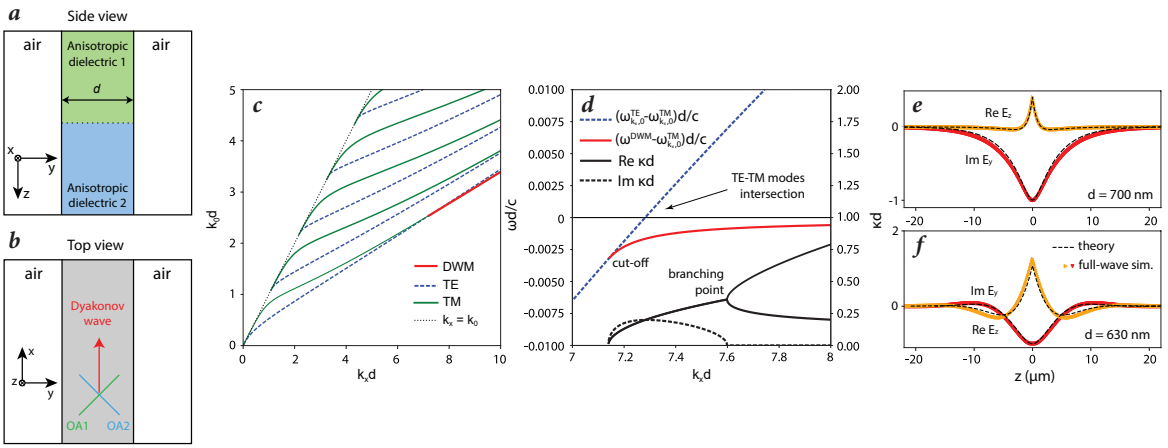


Рис. 5. Вид сбоку (a) и вид сверху (b) волновода, поддерживающего ПВМД. Оптические оси анизотропных диэлектриков образуют углы 45° с границами волновода. c – Дисперсия ПВМД (красная линия) и TE- и TM-мод анизотропного волновода (синяя пунктирная линия и зеленая сплошная линия). d – Зависимость действительной и мнимой частей постоянной затухания от волнового вектора в плоскости (черная сплошная и штриховая линии). Дисперсия ПВМД (красная линия) и TE-моды анизотропного волновода (синяя пунктирная линия) с диэлектрической проницаемостью ε_0 показаны как разность с дисперсией TM-моды волновода. На диаграмме волноводная мода TM соответствует горизонтальной линии $\omega d/c=0$ (черная тонкая сплошная линия). e, f – Теоретически рассчитанные электрические поля ПВМД (черные пунктирные линии) показаны вместе с результатами моделирования COMSOL (красная и желтая линии). Из работы [17].

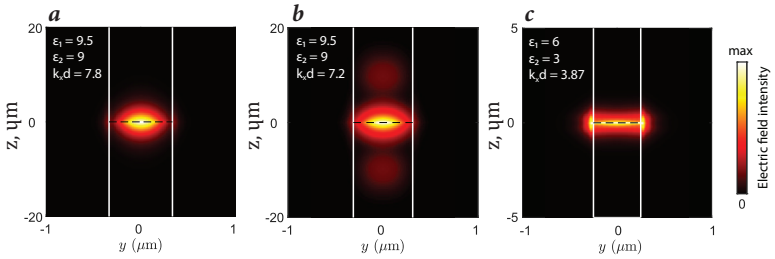


Рис. 6. Интенсивность электрического поля в ПВМД. Из работы [17].

ной спектроскопии (surface-enhanced Raman pectroscopy, SERS), биосенсорах [23], гиперболических [24] и «левых» метаматериалах [25], оптоэлектронике и многих других устройствах. Важно, что варьирование формы плазмонной частицы и ее локального диэлектрического окружения позволяет устанавливать резонанс частицы на желаемой длине волны, в том числе в инфракрасном спектре.

В рамках этого обзора мы рассматриваем плазмонные метаповерхности, которые представляют собой двумерные периодически модулированные структуры из металлов. Плазмонные наночастицы являются очень удобными компонентами соответствующих решеток благодаря непропорционально сильному оптическому отклику частиц размером всего в несколько десятков нанометров. Эти частицы могут быть использованы для создания структур, которые обеспечивают в локальной области необходимый оптический отклик как по амплитуде, так и по фазе сигнала. Этот инструмент широко применяется в задачах плоской оптики, голографии и других градиентных метаповерхностях. Более того, плазмонные включения в различном диэлектрическом окружении часто используются для получения гибридных оптических мод, сочетающих высокую локализацию поля вблизи плазмонных наночастиц с относительно большой добротностью, обеспечиваемой бездиссипативными фотонами. Некоторые структуры демонстрируют эффект решетчатого плазмонного резонанса (lattice plasmon resonance, LPR) [26], они активно используются для биосенсоров [23], усиления и направления спонтанной эмиссии [27], лейзинга [28] и других наноустройств [26, 29].

Тем не менее, теоретическое описание плазмонных решеток довольно сложно на практике. Действительно, под воздействием внешнего электрического поля падающего света плазмонные наночастицы генерирует поля, ограниченные на масштабах, значительно меньших, чем длина волны и период типичной решетки. По этой причине такие универсальные вычислительные подходы, как метод конечных элементов (finite element method, FEM) и метод конечных разностей во времени (finite-difference time domain, FDTD), требуют построения очень плотных сеток для наночастиц, что сильно ограничивает их производительность и скорость работы. Аналогичная ситуация возникает и с модальным методом Фурье (Fourier modal method, FMM) [30], основанным на подходах, специализированных для рассмотрения периодических структур. Подобные методы требуют учета огромного числа пространственных гармоник и также становятся неэффективными в рассматриваемой задаче. По этой причине в большинстве работ, посвященных плазмонным решеткам и содержащих некоторый теоретический анализ, для оценки оптических спектров используется приближение связанных диполей (coupled dipole approximation, CDA).

В настоящее время большинство разработанных дипольных моделей рассматривают простые решетки в однородной среде [26, 29]. Лишь недавно было достигнуто несколько успехов в рассмотрении решеток более сложного дизайна [31] и даже решеток в многослойном окружении [32]. Тем не менее, всё еще существует потребность в вычислительном подходе, позволяющем поместить плазмонную решетку в различное окружение и описать ее каким-то универсальным способом. Другой актуальной проблемой является точное описание оптических свойств решетки, помещенной на границу раздела двух сред. Необходимый вычислительный подход должен упростить рассмотрение и применение сложных плазмонных решеток, которые до сих пор изучены в очень ограниченном объеме, и обеспечить широкомасштабный, детальный анализ стеков плазмонных решеток и решеток с несколькими частицами в элементарной ячейке. В серии работ нашей группы [33–36] мы разработали такой вычислительный метод и опробовали его для рассмотрения целого ряда структур.

Основная идея предлагаемого нами подхода заключается в сочетании дипольного приближения для описания оптического отклика наночастиц и метода матрицы рассеяния для эффективного описания взаимодействия плазмонной решетки со слоистым диэлектрическим окружением.

Для описания взаимодействия плазмонных наночастиц друг с другом мы используем модель связанных диполей [33]. В рамках этой модели естественным образом возникает величина эффективной поляризуемости α^{eff}, которая, в отличие от обычной поляризуемости α, связывает индуцированный в частице дипольный момент не с тем полем, которое действует на частицу, а с полем падающего пучка E_0:

$$\alpha^{eff} = \alpha\,(I - C(k_{II})\,\alpha)^{-1}, \qquad (1)$$

где тензор C – так называемая решеточная сумма, также известная как динамическая константа взаимодействия [37]. Приведенное выражение ясно показывает, что поле, рассеянное соседними частицами, значительно изменяет общее поведение структуры. Действительно, наряду с локализованным поверхностным плазмонным резонансом, который хорошо описывается тензором α в нашем случае, существует дополнительная возможность наблюдать коллективные осцилляции, когда выполняется условие $\alpha^{-1}(\omega) = C(\omega, k_{II})$, Интересно, что это может происходить даже для решетки в однородной среде, что приводит к так называемому решетчатому плазмонному резонансу (lattice plasmon resonance, LPR), также известному как поверхностный решетчатый резонанс (surface lattice resonance, SLR).

Основываясь на знании эффективной дипольной поляризуемости, мы можем сравнительно легко получить соответствующую матрицу рассеяния рассматриваемой решетки. Идея в общих чертах проиллюстрирована на *рис. 7*. На первом этапе мы выделяем локальный слой, содержащий интересующую нас плазмонную решетку (на *рис. 7* панель *a*). После этого мы вычисляем электрическое поле, которое индуцируется на месте расположения плазмонных наночастиц как функция амплитуд входящих волн (*рис. 7*, панель *b*). Зная эффективную поляризуемость, мы легко получаем значение индуцированных дипольных моментов (токов), (*рис. 7*, панель *c*). Наконец, мы вычисляем добавки к амплитудам

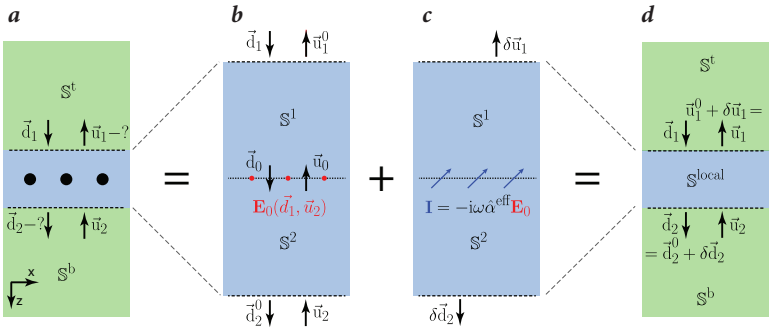


Рис. 7. *Расчет матрицы рассеяния плазмонной решетки в дипольном приближении. a – Решетка наночастиц в слоистой среде; b – расчет внешнего поля в позиции наночастиц (красные точки) в слоистой среде без наночастиц; c – расчет плотности тока (синие стрелки) в положении наночастиц; d – расчет локальной матрицы рассеяния. На панелях a – d пунктирные линии отделяют локальное диэлектрическое окружение наночастиц (синий цвет) от внешней среды (зеленый цвет). Как локальное, так и внешнее окружение может включать любое количество слоев и интерфейсов между ними. Рисунок воспроизведен из [33].*

исходящих волн как результат излучения этих токов (*рис. 7*, панель *d*).

Можно рассмотреть целый ряд сравнительно простых структур, расчет которых становится возможным благодаря предложенному методу. Так, мы показали, что спектральные карты с несколькими сотнями точек по каждой из осей могут быть рассчитаны за несколько минут на обычном ноутбуке. В этом случае среднее время расчета на одну точку составляет примерно 10–50 мс. Такая высокая скорость работы объясняется высокой скоростью сходимости результатов. На *рис. 8* мы сравниваем сходимость экстинкции, рассчитанной с помощью предложенного нами подхода (rigorous coupled wave analysis + discrete dipole approximation, RCWA+DDA), с обычным методом RCWA и его версией, улучшенной с помощью техники адаптивного пространственного разрешения (adaptive patial resolution, ASR). Это сравнение показало, что наш подход сходится практически мгновенно и имеет явное преимущество в применении к плазмонным наночастицам по сравнению с альтернативными вариантами.

Оптические эффекты в простых решетках уже довольно детально исследованы и описаны в литературе. По этой причине наибольший интерес представляют оптические свойства структур, состоящих из нескольких подрешеток. Описанный выше вычислительный подход может быть легко обобщен для решеток со сложной элементарной ячейкой (две и более частицы в ячейке), что и было сделано нами в работе [34]. Обобщение подхода требует введения обобщенной поляризуемости набора частиц, образующих элементарную ячейку. Она связывает все поля, действующие на каждую из частиц, с соответствующими дипольными моментами. Важной особенностью является то, что внешнее поле, приложенное к одной из частиц, может в итоге индуцировать дипольный момент другой частицы. Это объясняется взаимодействием подрешеток, которое учитывается

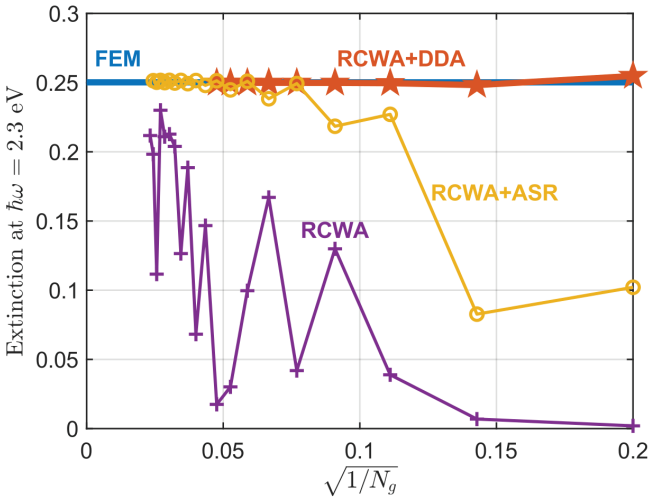


Рис. 8. *Экстинкция плазмонной решетки в диоксиде кремния для нормально падающего света при энергии h_ω=2.3 эВ, рассчитанная различными методами как функция $N_g^{-0.5}$, где N_g – общее число Фурье гармоник. Рисунок воспроизведен из [33].*

возникающими (внедиагональными) решеточными суммами. Последующий расчет матрицы рассеяния способом позволяет встроить решетку в различное диэлектрическое окружение.

В качестве примера мы рассматриваем структуру из двух перпендикулярных наностержней на поверхности оптического волновода (*рис. 9*). Мы рассчитываем ее спектры (*рис. 10*) и показываем, что даже две частицы в элементарной ячейке позволяют получить нетривиальные эффекты, недостижимые для простых решеток. Таким образом мы видим, что интерференция поля, рассеянного двумя подрешетками, приводит к асимметричному возбуждению направленной моды циркулярнополяризованным светом. Правосторонний циркулярно поляризованный свет возбуждает поперечную электрическую (TE) моду, распространяющуюся только в правом направлении, и поперечную магнитную (TM), распространяющуюся влево (*рис. 10a–c*). Противоположные направления наблюдаются для левосторонней круговой поляризации падающего пучка (*рис. 10d–f*). Все результаты хорошо согласуются с расчетами COMSOL Multiphysics на основе МКЭ (*рис. 10g–i*).

Применение формализма матрицы рассеяния позволяет сравнительно легко рассматривать стеки из любого количества плазмонных решеток или любых других структур, наложенных одна на другую с помощью стандартных операций с матрицами рассеяния. Ниже мы продемонстрируем применение соответствующей техники [35] для изучения потенциала многослойных плазмонных решеток на простом примере стека, изображенного на *рис. 11*.

Мы рассчитываем спектры рассматриваемого стека как функцию периода и его толщины. Основные наблюдаемые эффекты можно объяснить моделью связанных диполей. Тогда гибридные моды, наблюдаемые в спектрах, естественным образом разделяются на независимые моды разной четности, которые соответствуют синфазным и противофазным дипольным колебаниям верхней и нижней подрешеток. Интересно, что противофазная комбинация решеточных плазмонных резонансов приводит к появлению гибридного резонанса прямо у аномалии Рэлея, соответствующей открытию новых дифракционных каналов. В результате взаимодействия с аномалией форма линии становится не лоренцевой, но, что гораздо важнее, она оказывается зафиксированной на аномалии в относительно большом диапазоне толщин стека H (*рис. 12*). Примечательно, что энергия этой моды, $E_{RA} = hc/(a\varepsilon_{SiO_2}^{0.5})$, определяется только периодом структуры, который, в свою очередь, является наиболее стабильно воспроизводимой экспериментальной величиной. Это делает энергию моды устойчивой к отклонениям других геометрических параметров. Как видно из *рис. 12d*, рассматриваемая структура может быть использована для точного позиционирования даже очень узких резонансов.

Наконец, в работе [36] мы вместе с коллегами выходим за рамки чисто теоретических моделей и исследуем их соответствие с экспериментально изготовленными структурами. На данном этапе рассматривается плазмонная решетка на волноводе (*рис. 13*), аналогичная теоретически исследованной в работе [34] (*рис. 9*). В этом

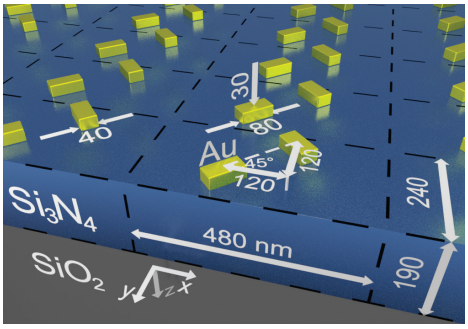


Рис. 9. *Схема плазмонной решетки на поверхности волновода. Все размеры на рисунке указаны в нанометрах. Края плазмонных наностержней скруглены радиусом 1 нм. Из работы [34].*

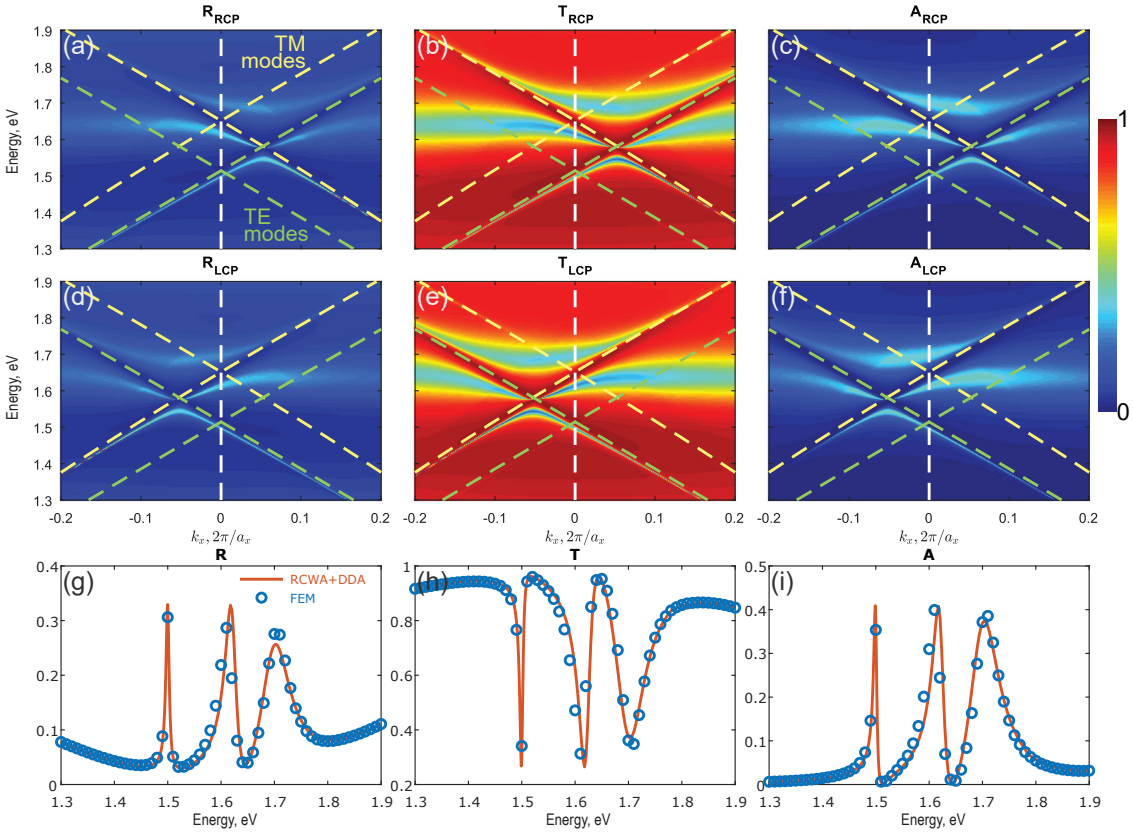


Рис. 10. Спектральные карты отражения (a, d), пропускания (b, e) (в главном дифракционном порядке) и поглощения (c, f) в правосторонней (a–c) и левосторонней (d–f) круговых поляризациях для плазмонной структуры на волноводе. Зеленые и желтые пунктирные линии соответствуют дисперсиям TE- и TM-мод волновода в отсутствии плазмонной решетки, свернутым в первую зону Бриллюэна. Цветовая шкала для панелей a–f указана справа. На панелях g–i показаны спектры для нормального падения света, что соответствует k_x=0 сечению спектральных карт. Они включают сравнение расчетов, проведенных с помощью нашего подхода, с обычными расчетами МКЭ в COMSOL Multiphysics. Рисунок воспроизведен из [34].

случае решетка перпендикулярных наностержней накладывается на полупроводниковый волновод из арсенида галлия GaAs со встроенными в него квантовыми точками (КТ). Эти квантовые точки возбуждаются зеленым лазерным лучом 532 нм и, в свою очередь, спонтанно излучают свет с длиной волны 870–900 нм, который частично связывается с TE-модами GaAs волновода и, в свою очередь, рассеиваются решеткой. Мы демонстрируем соответствующие спектры излучения, анализируем степень круговой поляризации для мод, распространяющихся в противоположных направлениях, и даем соответствующие теоретические оценки.

В частности, наиболее многообещающие результаты наблюдаются для решетки, которая выводит волноводную моду, возбуждаемую на отдаленном расстоянии и приходящую на решетку сбоку (*рис. 14*). В этом случае в спектрах проявляется только одна ветвь, соответствующая распространению в левом направлении.

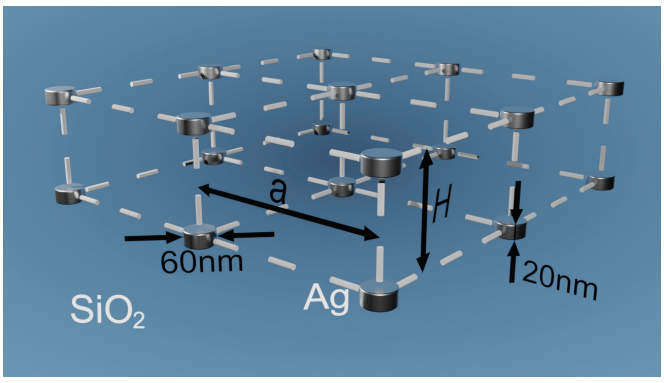


Рис. 11. Схема стека из двух идентичных плазмонных решеток. Каждая решетка квадратная и состоит из серебряных нанодисков. Вся структура погружена в бесконечный слой диоксида кремния. Рисунок воспроизведен из [35].

Как теоретические (*рис. 14a–c*), так и экспериментальные (*рис. 14d–f*) карты излучения демонстрируют доминирование левосторонней круговой поляризации в дальнем поле, что приводит к высокому значению (80%) степени круговой поляризации в пике и может быть использовано в качестве основы для реализации решетки ввода-вывода для циркулярно поляризованно-

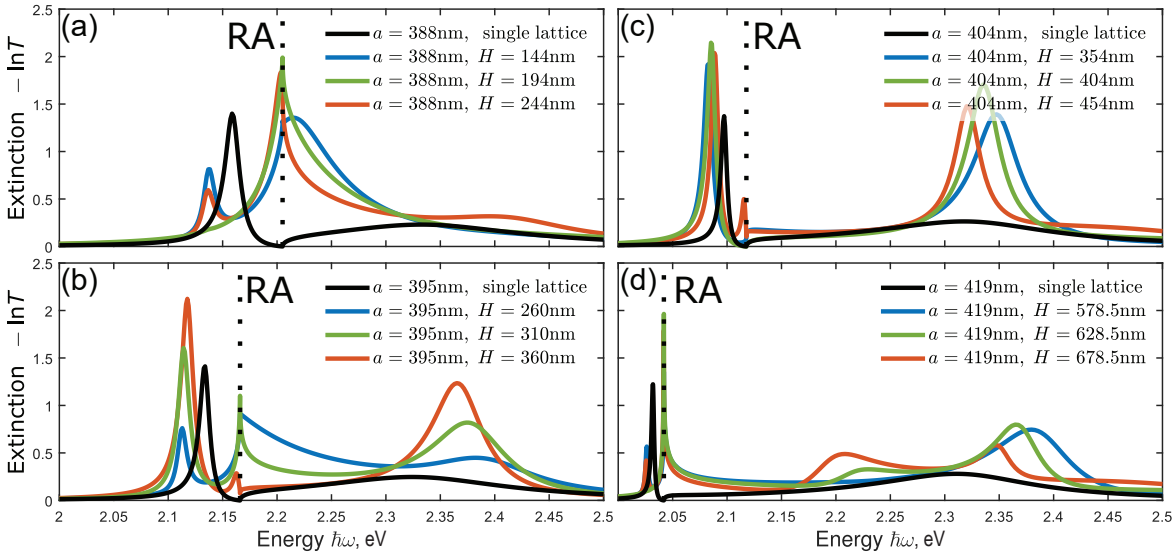


Рис. 12. На панелях a–d показаны спектры экстинкции структур различных периодов. Черные линии соответствуют спектрам одиночных плазмонных решеток, а цветные – спектрам стеков разной толщины. Рисунок воспроизведен из [35].

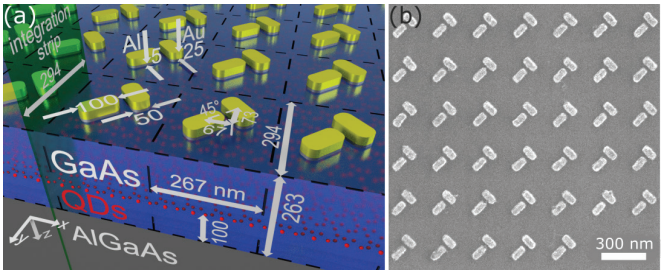


Рис. 13. a – Схема экспериментальной структуры. Волновод из GaAs толщиной 263 нм изготовлен на верхней части GaAs подложки, покрытой слоем AlGaAs толщиной 1 мкм. Решетка из золотых наночастиц находится на поверхности волноводного слоя GaAs. Квантовые точки встроены в волновод на расстоянии 163 нм от верхнего интерфейса. b – Микрофотография плазмонной решетки в сканирующем электронном микроскопе. Рисунок воспроизведен из [36].

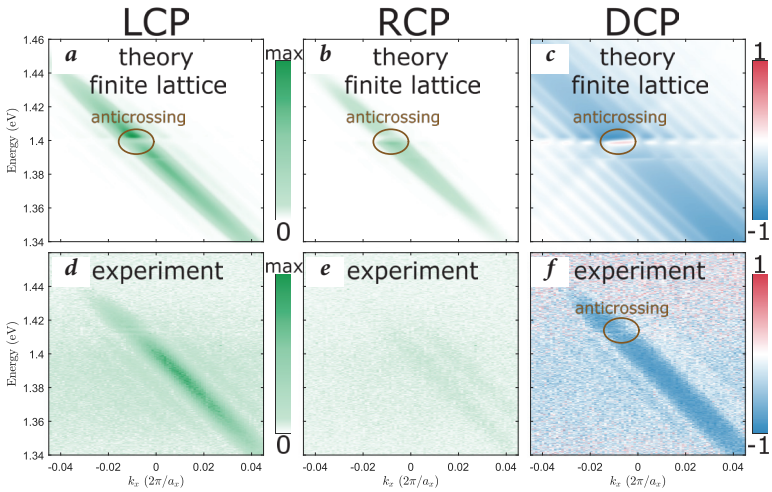


Рис. 14. Экспериментальные спектры (d–f) и соответствующие теоретические оценки (a–c) для решетки, выводящей волноводную моду, падающую с одной стороны. Бóльшая часть излучения левосторонне циркулярно поляризована (a, d), что приводит к степени циркулярной поляризации около 80% в эксперименте (f). Рисунок воспроизведен из [36].

го света. Этот результат демонстрирует как возможность применения разработанной численной схемы для проектирования плазмонных решеток, так и возможность применения этих решеток на практике для эффективного управления светом на чипе.

Заключение

Обобщим вышесказанное: в рамках серии работ авторы разработали гибридный вычислительный подход, основанный на комбинации дискретного дипольного приближения и модального метода Фурье, который позволяет получить матрицу рассеяния плазмонной решетки в дипольном приближении и интегрировать соответствующую структуру в многослойное окружение. В частности, тщательно рассмотрена ближнеполевая часть задачи для случая решетки на границе раздела двух сред. Показано, что подход сходится значительно быстрее, чем обычный модальный метод Фурье по требуемому числу пространственных гармоник, что обеспечивает высокую скорость вычислений и точность результатов. Для получения спектральных карт, рассчитанных с помощью разработанного подхода, требуется примерно 10–50 мс на точку, в отличие от примерно одной минуты, требуемой при использовании МКЭ на основе COMSOL Multiphysics.

Применение разработанного подхода к простым плазмонным решеткам уже позволяет продемонстрировать характерные эффекты – решетчатые плазмонные резонансы структур в однородной среде, гибридизированные плазмонно-фотонные решеточные моды.

Разработанный вычислительный подход обобщен для решеток со сложными элементарными ячейками. Это позволяет рассматривать коллективный оптический отклик элементарной ячейки, выходящий за рамки приближения единственного диполя. На примере показано, что даже два повернутых наностержня в элементарной ячейке способны обеспечить нетривиальный эффект маршрутизации волноводных мод при помощи поляризации света в красной и ближней инфракрасной области.

Показано, что подход, основанный на матрице рассеяния, позволяет простым способом рассматривать стеки плазмонных решеток. Исследована гибридизация плазмонных мод решетки в стеке из двух идентичных решеток. Показано, что одна из гибридных мод обладает энергией аномалии Рэлея, что делает ее нечувствительной к геометрическим параметрам структуры, за исключением периода. Это позволяет устанавливать энергию даже очень узких резонансов с высокой точностью.

Наконец, теоретически спроектирована плазмонная решетка для вывода волноводных мод в форме циркулярно поляризованного света. Предсказанное поведение структуры независимо подтверждено экспериментальными измерениями. В частности, решетка золотых наностержней позволяет выводить спонтанное излучение квантовых точек в ближней инфракрасной области из GaAs волновода с высоким значением степени круговой поляризации – 80%. Этот эффект может быть использован в дальнейшей разработке передовых функциональных плазмонных структур на чипе.

Литература

1. ***H. Raether***
Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings, Ser. Springer Tracts in Modern Physics, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer –Verlag, 1988, p. 78. DOI: 10.1007/bfb0048317.
2. ***А.П. Виноградов, А.В. Дорофеенко, А.М. Мерзликин, А.А. Лисянский***
УФН, 2010, **180**(3), 249. DOI: 10.3367/UFNr.0180.201003b.0249.
3. ***S.A. Dyakov, A. Baldycheva, T.S. Perova, G.V. Li, E.V. Astrova, N.A. Gippius, S.G. Tikhodeev***
Phys. Rev. B, 2012, **86**, 115126. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.115126.
4. ***Ya.V. Kartashov, V.A. Vysloukh, L. Torner***
Phys. Rev. Lett., 2006, **96**(7), 073901.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.073901.
5. ***М.И. Дьяконов***
ЖЭТФ, 1988, **94**(4), 119.
6. ***D.B. Walker, E.N. Glytsis, T.K. Gaylord***
J. Opt. Soc. Am. A, 1998, **15**(1), 248.
DOI: 10.1364/josaa.15.000248.
7. ***S.Yu. Karpov***
Phys. Status Solidi B, 2019, **256**(3), 1800609.
DOI: 10.1002/pssb.201800609.
8. ***М.В. Захарченко, Г.Ф. Глинский***
ЖТФ, 2022, **92**(11), 1720. DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53446.140-22.
9. ***O. Takayama, L. Crasovan, D. Artigas, L. Torner***
Phys. Rev. Lett., 2009, **102**(4), 2.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.043903.
10. ***O. Takayama, D. Artigas, L. Torner***
Nat. Nanotechnol., 2014, **9**(6), 419. DOI: 10.1038/nnano.2014.90.
11. ***F. Chiadini, V. Fiumara, A. Scaglione, A. Lakhtakia***
J. Opt. Soc. Am. B, 2016, **33**(6), 1197.
DOI: 10.1364/josab.33.001197.
12. ***D. Artigas, L. Torner***
Phys. Rev. Lett., 2005, **94**(1), 013901.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.013901.
13. ***O. Takayama, D. Artigas, L. Torner***
Opt. Lett., 2012, **37**(11), 1983. DOI: 10.1364/OL.37.001983.
14. ***V. Kajorndejnukul, D. Artigas, L. Torner***
Phys. Rev. B, 2019, **100**(19), 1.
DOI: 10.1103/PhysRevB.100.195404.
15. ***K.Yu. Golenitskii, A.A. Bogdanov***
Phys. Rev. B, 2020, **101**(16), 165434.
DOI: 10.1103/PhysRevB.101.165434.
16. ***D.A. Chermoshentsev, E.V. Anikin, S.A. Dyakov, N.A. Gippius***
Nanophotonics, 2020, **9**(16), 4785.
DOI: 10.1515/nanoph-2020-0459.
17. ***E.V. Anikin, D.A. Chermoshentsev, S.A. Dyakov, N.A. Gippius***
Phys. Rev. B, 2020, **102**(16), 161113.
DOI: 10.1103/PhysRevB.102.161113.
18. ***N.S. Averkiev, M.I. Dyakonov***
Opt. Spectrosc., 1990, **68**, 653.
19. ***O. Takayama, A.Yu. Nikitin, L. Martin-Moreno, L. Torner, D. Artigas***
Opt. Express, 2011, **19**(7), 6339.
DOI: 10.1364/oe.19.006339.
20. ***L. Li***
J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 2003, **5**(4), 345.
DOI: 10.1088/1464-4258/5/4/307.
21. ***T. Weiss, G. Granet, N.A. Gippius, S.G. Tikhodeev, H. Giessen***
Opt. Express, 2009, **17**(10), 8051. DOI: 10.1364/OE.17.008051.
22. ***S.G. Tikhodeev, A.L. Yablonskii, E.A. Muljarov, N.A. Gippius, T. Ishihara***
Phys. Rev. B, 2002, **66**, 045102.
DOI: 10.1103/PhysRevB.66.045102.
23. ***Y. Shen, J. Zhou, T. Liu, Y. Tao, R. Jiang, M. Liu, G. Xiao, J. Zhu, Zh.-K. Zhou, X. Wang, Ch. Jin, J. Wang***
Nature Commun., 2013, **4**(1), 2381. DOI: 10.1038/ncomms3381.
24. ***A. Poddubny, I. Iorsh, P. Belov, Yu. Kivshar***
Nature Photon., 2013, **7**(12), 948.
DOI: 10.1038/nphoton.2013.243.
25. ***V.M. Shalaev, W. Cai, U.K. Chettiar, H.-K. Yuan, A.K. Sarychev, V.P. Drachev, A.V. Kildishev***
Opt. Lett., 2005, **30**(24), 3356.
DOI: 10.1364/OL.30.003356.
26. ***B.B. Rajeeva, L. Lin, Yu. Zheng***
Nano Res., 2018, **11**(9), 4423. DOI: 10.1007/s12274-017-1909-4.
27. ***A. Vaskin, R. Kolkowski, A.F. Koenderink, I. Staude***
Nanophotonics, 2019, **8**(7), 1151.
DOI: 10.1515/nanoph-2019-0110.

28. ***A.H. Schokker, F. van Riggelen, Ya. Hadad, A. Alú, A.F. Koenderink***
Phys. Rev. B, 2017, **95**(8), 085409.
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.085409.
29. ***F.J.G. de Abajo***
Rev. Mod. Phys., 2007, **79**, 1267.
DOI: 10.1103/RevModPhys.79.1267.
30. ***S.G. Tikhodeev, A.L. Yablonskii, E.A. Muljarov, N.A. Gippius, T. Ishihara***
Phys. Rev. B, 2002, **66**(4), 045102.
DOI: 10.1103/PhysRevB.66.045102.
31. ***S. Baur, S. Sanders, A. Manjavacas***
ACS Nano, 2018, **12**(2), 1618. DOI: 10.1021/acsnano.7b08206.
32. ***A. Berkhout, A.F. Koenderink***
ACS Photonics, 2019, **6**(11), 2917.
DOI: 10.1021/acsphotonics.9b01019.
33. ***I.M. Fradkin, S.A. Dyakov, N.A. Gippius***
Phys. Rev. B, 2019, **99**(7), 075310.
DOI: 10.1103/PhysRevB.99.075310.
34. ***I.M. Fradkin, S.A. Dyakov, N.A. Gippius***
Phys. Rev. B, 2020, **102**(4), 045432.
DOI: 10.1103/PhysRevB.102.045432.
35. ***I.M. Fradkin, S.A. Dyakov, N.A. Gippius***
Phys. Rev. Applied, 2020, **14**(5), 054030.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.14.054030.
36. ***I.M. Fradkin, A.A. Demenev, V.D. Kulakovskii, V.N. Antonov, N.A. Gippius***
Appl. Phys. Lett., 2022, **120**(17), 171702.
DOI: 10.1063/5.0085786.
37. ***P.A. Belov, K.R. Simovski***
Phys. Rev. E, 2005, **72**, 026615.
DOI: 10.1103/PhysRevE.72.026615.

English

Optical Properties of Two-Dimensional Layered Structures in the Infrared Range*

Ilya M. Fradkin
Skolkovo Institute of Science and Technology
30-1 Bolshoy Blvrd,
Moscow, 121205, Russia
Ilia.Fradkin@skoltech.ru

Dmitry A. Chermoshentsev
Russian Quantum Center, LLC
30-1 Bolshoy Blvrd,
Moscow, 121205, Russia
dac@rqc.ru

Evgeny V. Anikin
Russian quantum center
30-1 Bolshoy Blvrd,
Moscow, 121205, Russia
evgenii.anikin@skoltech.ru

Sergey A. Dyakov
Skolkovo Institute of Science and Technology
30-1 Bolshoy Blvrd,
Moscow, 121205, Russia
s.dyakov@skoltech.ru

Nikolay A. Gippius
Professor, Skolkovo Institute of Science and Technology
30-1 Bolshoy Blvrd,
Moscow, 121205, Russia
n.gippius@skoltech.ru

Abstract

Infrared optics is extremely widespread in modern science and technology. Almost all telecommunications equipment operates in the infrared range, thermal radiation is also most pronounced in the infrared region of the spectrum. Night vision devices are based on its detection. Therefore, infrared radiation plays an important role in near-field radiative heat transfer and is also used in spectroscopy and many other scientific applications. In recent years, advanced nanostructuring techniques aimed at manipulating light at the nanoscale have become widespread. In particular, photonic crystals, metasurfaces and nanoresonators are actively used. In this work, we consider the possibilities of using two-dimensional layered structures in the optical and infrared ranges. In particular, we consider the possibility of using Dyakonov surface waves in confined media, as well as collective resonances in the lattices of plasmonic nanoparticles. Both types of structures make it possible to localize light on the submicroscale, enhance the interaction of light with matter, and effectively control the propagation of electromagnetic waves.

Keywords: photonic crystal, Dyakonov surface waves, dipole approximation, waveguide, metal particles.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-20032).*

Images & Tables

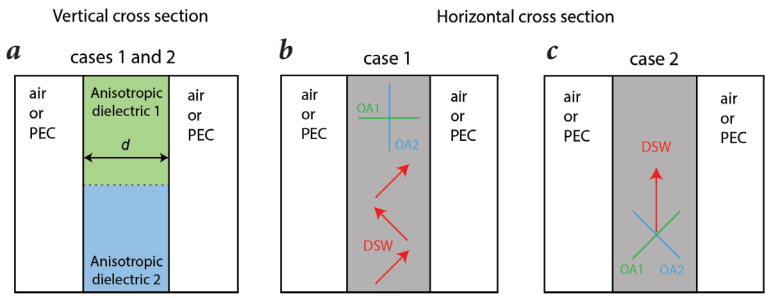


Fig. 1. Vertical (a) and horizontal (b, c) sections for different cases of location of optical axes (OA1 and OA2) of anisotropic materials relative to vertical walls. In the first case, the optical axes are perpendicular to each other and form angles 0 and 90° with the waveguide boundaries. In the second case, the optical axes are also perpendicular to each other, but form angles 45° with the waveguide boundaries. From [16] and [17].

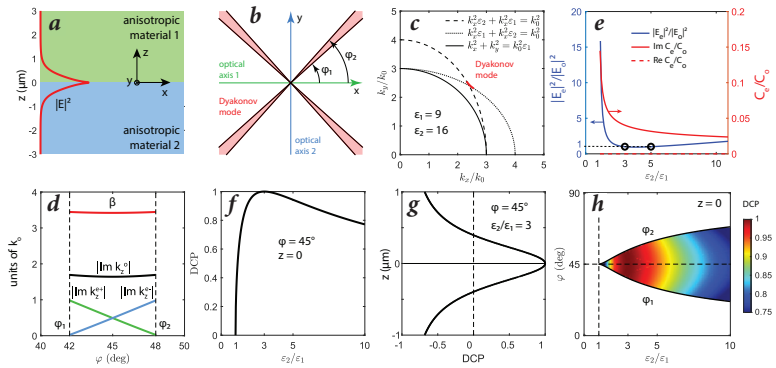


Fig. 2. a – The interface between two anisotropic materials. The red lines show the electric field strength profile. b – Top view of the interface. The red shaded areas show the cones where the DSWs can spread. The corners ϕ 1 and ϕ 2 are the boundaries of the ϕ -range of existence of the DSWs. c – Isofrequency contour of an ordinary wave (solid black line) and an extraordinary wave in anisotropic materials 1 and 2 (dashed and dashed lines), as well as DSWs (red line) in k-space. d – Azimuthal angular dependences of the propagation constant β of the DSWs and moduli of the imaginary parts of the z projections of the wave vectors of the ordinary and extraordinary waves in anisotropic materials 1 and 2 at ε 1=9 and ε 2=16. The black dotted lines limit the ϕ -domain of existence of the DSWs. e – The ratio of the electric field strengths of the ordinary and extraordinary waves that form the DSWs (blue line) and the ratio of the coefficients C_e/C_0 (red lines) as a function of the anisotropy coefficient $\gamma = \varepsilon 2/\varepsilon 1$. f – The degree of circular polarization of the DSWs at z=0 propagating at ϕ =45° as a function of the anisotropy coefficient $\gamma = \varepsilon 2/\varepsilon 1$. g – The degree of circular polarization of the DSWs propagating at the point ϕ =45° as a function of the z coordinate at the point $\varepsilon 2/\varepsilon 1$=3. (h) Thick black lines mark the boundaries of the ϕ -range of DSWs existence depending on the anisotropy factor, ϕ 2($\varepsilon 2/\varepsilon 1$) and ϕ 1($\varepsilon 2/\varepsilon 1$). The color map shows the anisotropy coefficient and the dependence of the degree of circular polarization of the HPT on the azimuth angle. From [16].

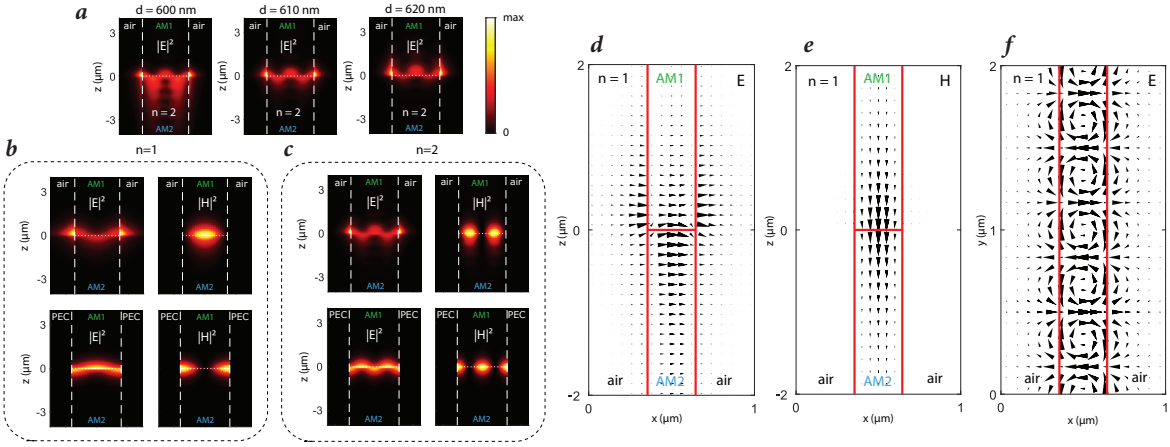


Fig. 4. a – Electric field profiles in the xz section of a 2nd order DSWM calculated for waveguides of different widths. b, c – Electric field strength profiles in the xz section in the 1st and 2nd order DSWM calculated for air and an ideal conductor as infinite half-spaces. The calculations were performed for d=290 nm, ky=9.429 μ m−1 (air, n=1); d=320 nm, ky=9.786 μ m−1 (ideal conductor, n=1);d=610 nm, ky=9.584 μ m−1 (air, n=2); d=640 nm, ky=9.786 μ m −1 (ideal conductor, n=2). d, e, f – Electric and magnetic field vectors in sections xz and xy. All calculations were performed at ε 2=16, ε 1=9, λ =1 550 nm. From [16].

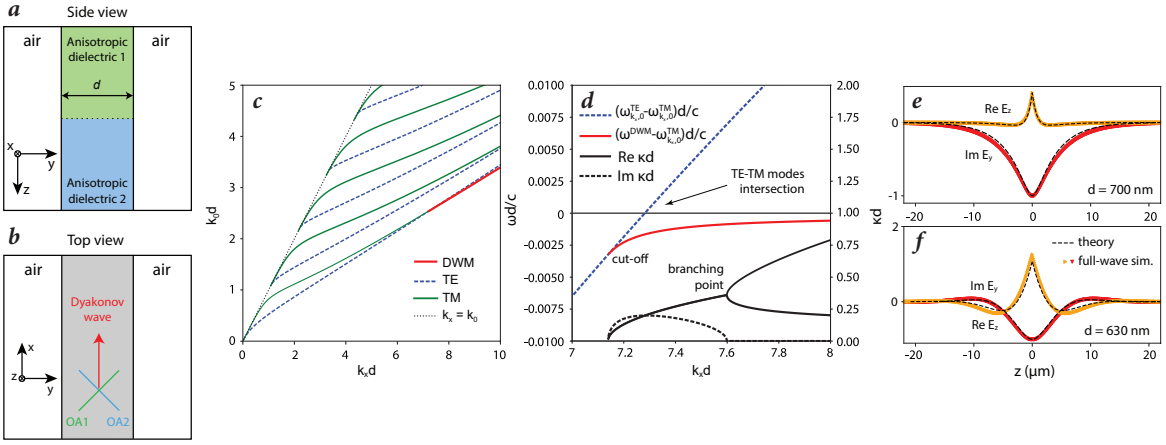


Fig. 5. Side view (a) and top view (b) of the waveguide supporting the DSWM. The optical axes of anisotropic dielectrics form angles 45° with the waveguide boundaries. c – The dispersion of the DSWM (red line) and the TE and TM modes of an anisotropic waveguide (dashed blue line and solid green line) with a permeability ε_0 propagating along the x axis. d – Dependence of the real and imaginary parts of the damping constant k1.2 on the wave vector in the plane (black solid and dashed lines). The dispersion of the DSWM (red line) and the TE modes of an anisotropic waveguide (blue dotted line) with permittivity ε_0 are shown as the difference with the dispersion of the TM waveguide mode. In the diagram, the TM waveguide mode corresponds to the horizontal line ω d/c=0 (thin black solid line). e, f – The theoretically calculated fields $E_y(0,z)$ and $E_z(0,z)$ (dashed black lines) are shown along with COMSOL simulation results (red and yellow lines) for λ =1 550 nm and (e) kxd=7.262, d=700 nm, (f) kxd=8.1938, d=630 nm. All calculations were performed for δ_ε=0.5, ε_1 =9.1, ε_2 =9. From [17].

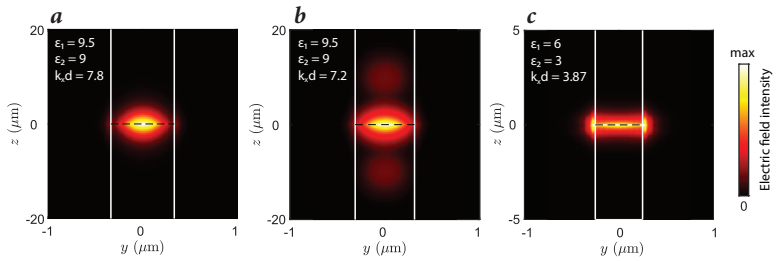


Fig. 6. Electric field intensity in DSWM at λ =1.55 μm and (a) ε_1 =9.5, ε_2 = 9, kxd=7.8, d≈670 nm; (b) ε_1 =9.5, ε_2 =9, kxd=7.2, d≈625 nm; (c) ε_1 =6, ε_2 =3, kxd≈3.87, d=500 nm. From [17].

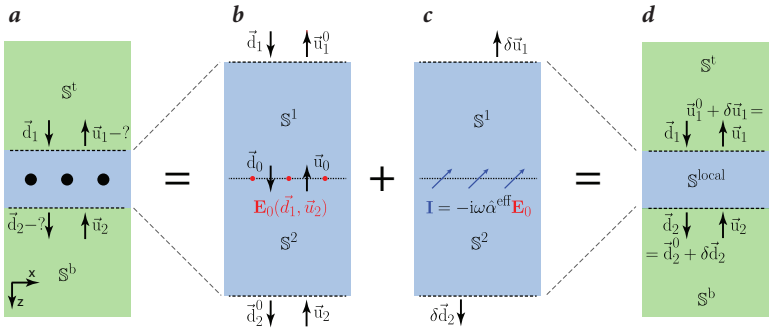


Fig. 7. Calculation of the scattering matrix of a plasmon grating in the dipole approximation. a – Lattice of nanoparticles in a layered medium; b – calculation of the external field at the position of the nanoparticles (red dots) in a layered medium without nanoparticles; c – current density calculation (blue arrows) at the position of the nanoparticles; d – calculation of the local scattering matrix. In panels a – d, dotted lines separate the local dielectric environment of the nanoparticles (blue) from the environment (green). Both the local and external environments can include any number of layers and interfaces between them. Figure reproduced from [33].

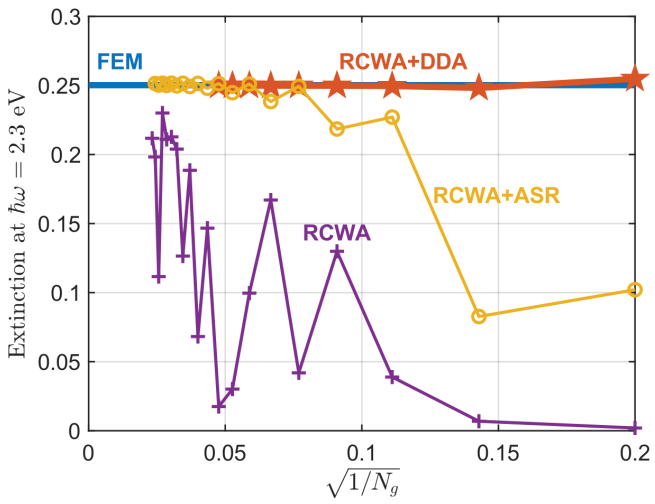


Fig. 8. Extinction of a plasmonic grating in silicon dioxide for normally incident light at energy h_ω=2.3 eV, calculated by various methods as a function of $N_g^{-0.5}$, where N_g is the total number of Fourier harmonics. Figure reproduced from [33].

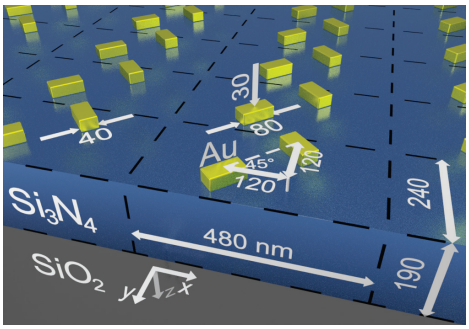


Fig. 9. Scheme of a plasmon grating on the waveguide surface. All dimensions in the figure are in nanometers. The edges of the plasmonic nanorods are rounded with a radius of 1 nm. From [34].

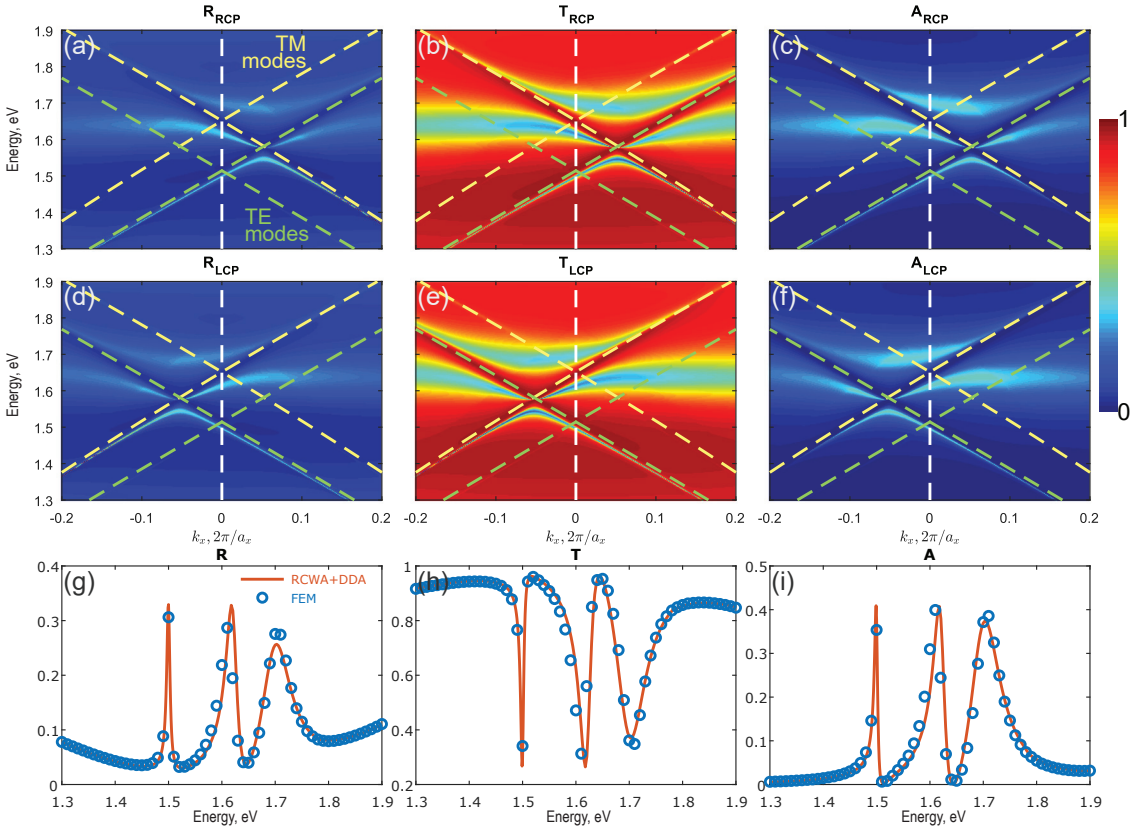


Fig. 10. Spectral maps of reflection (a, d), transmission (b, e) [in the principal diffraction order] and absorption (c, f) in right-handed (a–c) and left-handed (d–f) circular polarizations for a plasmonic structure on a waveguide. The green and yellow dotted lines correspond to the dispersions of the TE and TM modes of the waveguide in the absence of a plasmonic grating, folded into the first Brillouin zone. The color scale for a–f pictures is indicated on the right. Pictures g–i show the spectra for normal light incidence, which corresponds to the k_x=0 section of the spectral maps. These include a comparison of calculations made using our approach with conventional FEM calculations in COMSOL Multiphysics. Figure reproduced from [34].

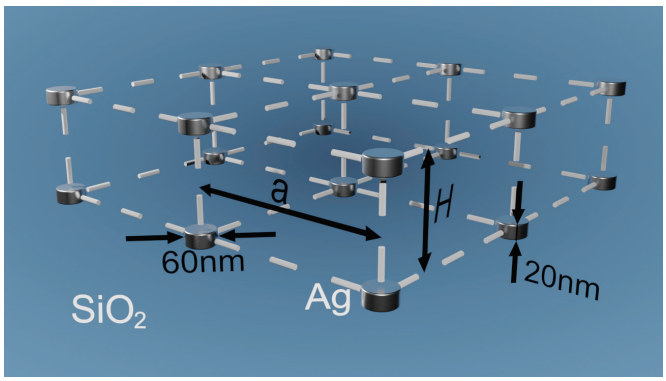


Fig. 11. Diagram of a stack of two identical plasmon gratings. Each grating is square and consists of silver nanodisks. The entire structure is immersed in an endless layer of silicon dioxide. Figure reproduced from [35].

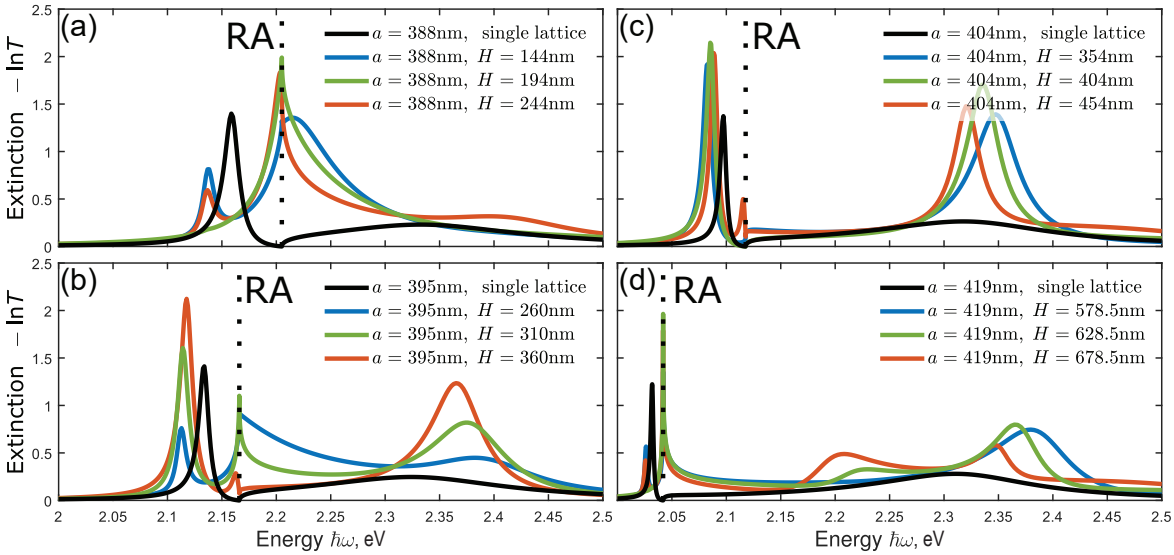


Fig. 12. Panels a–d show the extinction spectra of structures of different periods. The black lines correspond to the spectra of single plasmonic gratings, and the colored lines correspond to the spectra of stacks of different thicknesses. Figure reproduced from [35].

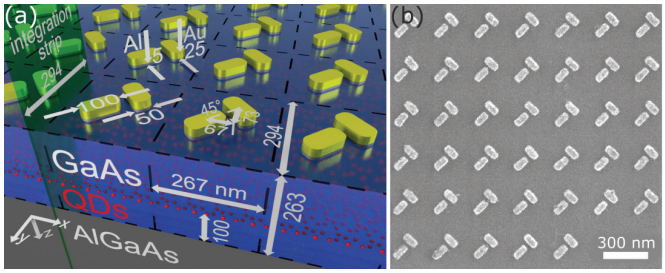


Fig. 13. a – Scheme of the experimental structure. A 263 nm thick GaAs waveguide is fabricated on top of a GaAs substrate coated with a 1 mm thick AlGaAs layer. A grating of gold nanoparticles is located on the surface of the GaAs waveguide layer. Quantum dots are embedded in the waveguide at a distance of 163 nm from the upper interface. b – Scanning electron micrograph of a plasmon grating. Figure reproduced from [36].

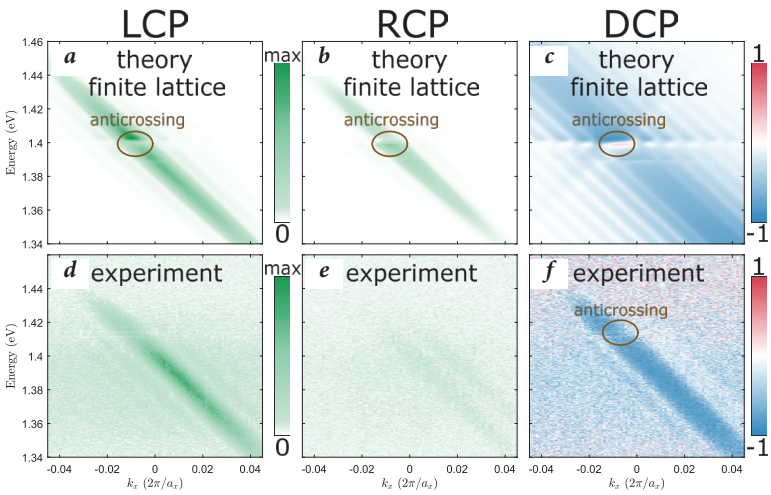


Fig. 14. Experimental spectra (d–f) and corresponding theoretical estimates (a–c) for a grating that outputs a waveguide mode incident from one side. Most of the radiation is left-handed circularly polarized (a, d), resulting in a degree of circular polarization of about 80% in experiment (f). Figure reproduced from [36].

References

1. ***H. Raether***
Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings, Ser. Springer Tracts in Modern Physics, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer –Verlag, 1988, p. 78.
DOI: 10.1007/bfb0048317.
2. ***A.P. Vinogradov, A.V. Dorofeenko, A.M. Merzlikin, A.A. Lisyansky***
Phys.-Usp., 2010, **53**(3), 243,
DOI: 10.3367/UFNe.0180.201003b.0249.
3. ***S.A. Dyakov, A. Baldycheva, T.S. Perova, G.V. Li, E.V. Astrova, N.A. Gippius, S.G. Tikhodeev***
Phys. Rev. B, 2012, **86**, 115126. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.115126.
4. ***Ya.V. Kartashov, V.A. Vysloukh, L. Torner***
Phys. Rev. Lett., 2006, **96**(7), 073901.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.073901.
5. ***M.I. Diyakonov***
Sov. Phys. JETP, 1988, **67**(4), 714.
6. ***D.B. Walker, E.N. Glytsis, T.K. Gaylord***
J. Opt. Soc. Am. A, 1998, **15**(1), 248.
DOI: 10.1364/josaa.15.000248.
7. ***S.Yu. Karpov***
Phys. Status Solidi B, 2019, **256**(3), 1800609.
DOI: 10.1002/pssb.201800609.
8. ***M.V. Zakharchenko, G.F. Glinskii***
Technical Physics, 2022, **67**(11), 1489.
DOI: 10.21883/TP.2022.11.55180.140-22.
9. ***O. Takayama, L. Crasovan, D. Artigas, L. Torner***
Phys. Rev. Lett., 2009, **102**(4), 2.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.043903.
10. ***O. Takayama, D. Artigas, L. Torner***
Nat. Nanotechnol., 2014, **9**(6), 419. DOI: 10.1038/nnano.2014.90.
11. ***F. Chiadini, V. Fiumara, A. Scaglione, A. Lakhtakia***
J. Opt. Soc. Am. B, 2016, **33**(6), 1197.
DOI: 10.1364/josab.33.001197.
12. ***D. Artigas, L. Torner***
Phys. Rev. Lett., 2005, **94**(1), 013901.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.013901.
13. ***O. Takayama, D. Artigas, L. Torner***
Opt. Lett., 2012, **37**(11), 1983. DOI: 10.1364/OL.37.001983.
14. ***V. Kajorndejnukul, D. Artigas, L. Torner***
Phys. Rev. B, 2019, **100**(19), 1.
DOI: 10.1103/PhysRevB.100.195404.
15. ***K.Yu. Golenitskii, A.A. Bogdanov***
Phys. Rev. B, 2020, **101**(16), 165434.
DOI: 10.1103/PhysRevB.101.165434.
16. ***D.A. Chermoshentsev, E.V. Anikin, S.A. Dyakov, N.A. Gippius***
Nanophotonics, 2020, **9**(16), 4785.
DOI: 10.1515/nanoph-2020-0459.
17. ***E.V. Anikin, D.A. Chermoshentsev, S.A. Dyakov, N.A. Gippius***
Phys. Rev. B, 2020, **102**(16), 161113.
DOI: 10.1103/PhysRevB.102.161113.
18. ***N.S. Averkiev, M.I. Dyakonov***
Opt. Spectrosc., 1990, **68**, 653.
19. ***O. Takayama, A.Yu. Nikitin, L. Martin-Moreno, L. Torner, D. Artigas***
Opt. Express, 2011, **19**(7), 6339. DOI: 10.1364/oe.19.006339.
20. ***L. Li***
J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 2003, **5**(4), 345.
DOI: 10.1088/1464-4258/5/4/307.
21. ***T. Weiss, G. Granet, N.A. Gippius, S.G. Tikhodeev, H. Giessen***
Opt. Express, 2009, **17**(10), 8051.
DOI: 10.1364/OE.17.008051.
22. ***S.G. Tikhodeev, A.L. Yablonskii, E.A. Muljarov, N.A. Gippius, T. Ishihara***
Phys. Rev. B, 2002, **66**, 045102.
DOI: 10.1103/PhysRevB.66.045102.
23. ***Y. Shen, J. Zhou, T. Liu, Y. Tao, R. Jiang, M. Liu, G. Xiao, J. Zhu, Zh.-K. Zhou, X. Wang, Ch. Jin, J. Wang***
Nature Commun., 2013, **4**(1), 2381. DOI: 10.1038/ncomms3381.
24. ***A. Poddubny, I. Iorsh, P. Belov, Yu. Kivshar***
Nature Photon., 2013, **7**(12), 948.
DOI: 10.1038/nphoton.2013.243.
25. ***V.M. Shalaev, W. Cai, U.K. Chettiar, H.-K. Yuan, A.K. Sarychev, V.P. Drachev, A.V. Kildishev***
Opt. Lett., 2005, **30**(24), 3356.. DOI: 10.1364/OL.30.003356.
26. ***B.B. Rajeeva, L. Lin, Yu. Zheng***
Nano Res., 2018, **11**(9), 4423. DOI: 10.1007/s12274-017-1909-4.
27. ***A. Vaskin, R. Kolkowski, A.F. Koenderink, I. Staude***
Nanophotonics, 2019, **8**(7), 1151.
DOI: 10.1515/nanoph-2019-0110.
28. ***A.H. Schokker, F. van Riggelen, Ya. Hadad, A. Alú, A.F.s Koenderink***
Phys. Rev. B, 2017, **95**(8), 085409.
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.085409.
29. ***F.J.G. de Abajo***
Rev. Mod. Phys., 2007, **79**, 1267.
DOI: 10.1103/RevModPhys.79.1267.
30. ***S.G. Tikhodeev, A.L. Yablonskii, E.A. Muljarov, N.A. Gippius, T. Ishihara***
Phys. Rev. B, 2002, **66**(4), 045102.
DOI: 10.1103/PhysRevB.66.045102.
31. ***S. Baur, S. Sanders, A. Manjavacas***
ACS Nano, 2018, **12**(2), 1618. DOI: 10.1021/acsnano.7b08206.
32. ***A. Berkhout, A.F. Koenderink***
ACS Photonics, 2019, **6**(11), 2917.
DOI: 10.1021/acsphotonics.9b01019.
33. ***I.M. Fradkin, S.A. Dyakov, N.A. Gippius***
Phys. Rev. B, 2019, **99**(7), 075310.
DOI: 10.1103/PhysRevB.99.075310.
34. ***I.M. Fradkin, S.A. Dyakov, N.A. Gippius***
Phys. Rev. B, 2020, **102**(4), 045432.
DOI: 10.1103/PhysRevB.102.045432.
35. ***I.M. Fradkin, S.A. Dyakov, N.A. Gippius***
Phys. Rev. Applied, 2020, **14**(5), 054030.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.14.054030.
36. ***I.M. Fradkin, A.A. Demenev, V.D. Kulakovskii, V.N. Antonov, N.A. Gippius***
Appl. Phys. Lett., 2022, **120**(17), 171702.
DOI: 10.1063/5.0085786.
37. ***P.A. Belov, K.R. Simovski***
Phys. Rev. E, 2005, **72**, 026615.
DOI: 10.1103/PhysRevE.72.026615.

Разработка активных диэлектрических наноантенн Si–Er*

Э.И. Агеев, А.А. Дятлович, В.В. Ярошенко, А.О. Ларин, Л.Н. Дворецкая, А.М. Можаров, И.С. Мухин, Д.А. Зуев

В работе выполнены теоретические и экспериментальные исследования по разработке источников, излучающих в ближнем ИК-диапазоне, на основе активных наноантенн из кремниевых наночастиц, легированных ионами эрбия (Si–Er). С помощью численного моделирования было продемонстрированно увеличение фактора Парселла на два порядка для наночастиц с электрическим или магнитным дипольным резонансом на длине волны излучения Er. Была продемонстрирована возможность перераспределения мощности излучения точечного дипольного источника между свободным пространством и поверхностным плазмон-поляритоном с помощью изменения высоты зазора между наночастицей и золотой подложкой. Также была проведена экспериментальная реализация наноантенн. За счет фемтосекундного лазерного отжига проведена кристаллизация пленки и наночастиц Si–Er и исследовано влияние лазерноиндуцированной кристаллизации на их излучательные свойства. Были разработаны и исследованы активные наноантенны для управления излучением ионов эрбия в ближнем ИК-диапазоне, представляющие собой резонансные кремниевые наноцилиндры, легированные эрбием. Полученные результаты перспективны для создания нанофотонных телекоммуникационных устройств, совместимых с существующими кремниевыми технологиями фабрикации.

Ключевые слова: активная диэлектрическая наноантенна, эрбий, кремний, эффект Парселла, фотолюминесценция, магнитный диполь, резонансы Ми.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-20107).*

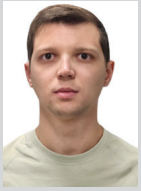
Введение

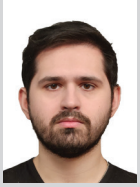
Возможность управления скоростью спонтанной эмиссии светоизлучающих наноразмерных объектов с помощью их взаимодействия с окружающей средой (эффект Парселла) является ключевым аспектом в создании активных устройств нанофотоники. К настоящему времени накоплен большой объем результатов фундаментальных исследований, связанных с применением плазмонных [1], диэлектрических [2] или гибридных наноструктур для контроля оптического излучения в наномасштабе. Разработано и реализовано множество архитектур для разных систем: от одиночных светоизлучающих дефектов [3] и молекул [4] до квантовых точек [5] и наночастиц [6], обеспечивающих увеличение локальной плотности состояний через управление электромагнитным окружением источника оптического излучения.

Резонансные диэлектрические наноструктуры являются относительно новым, недавно возникшим на-

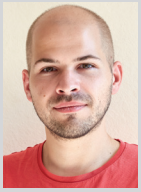

АГЕЕВ Эдуард Игоревич
Национальный исследовательский университет ИТМО


ДЯТЛОВИЧ Анна Анатольевна
Национальный исследовательский университет ИТМО


ЯРОШЕНКО Виталий Витальевич
Национальный исследовательский университет ИТМО


ЛАРИН Артем Олегович
Национальный исследовательский университет ИТМО


ДВОРЕЦКАЯ Лилия Николаевна
Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова РАН


МОЖАРОВ Алексей Михайлович
Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова РАН


МУХИН Иван Сергеевич
Директор Высшей инженерно-физической школы при Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого


ЗУЕВ Дмитрий Александрович
Национальный исследовательский университет ИТМО

правлением современной наномасштабной оптики и метафотоники [2, 7]. С помощью диэлектрических наночастиц с высоким значением показателя преломления, в которых возникают оптически индуцированные электрические и магнитные резонансы Ми, могут быть разработаны новые способы для усиления многих оптических эффектов за счет интерференции резонансов, например, таких как однонаправленное рассеяние [8] или лазерная генерация на основе анаполя [9].

Следующим важным шагом в этой области является разработка активных устройств нанофотоники, основанных на резонансах Ми, которые позволят усиливать и управлять эмиссией квантового источника, интегрированного в материал наноантенны, за счет резонансного взаимодействия с локализованными модами. Такой подход был успешно реализован, например, для уменьшения времени жизни NV-центров в алмазных наночастицах за счет их взаимодействия с Ми-резонансами наночастиц [10]; усиления фотолюминесценции (ФЛ) Ge(Si) квантовых точек, встроенных в кремниевые нанодиски [11], или ФЛ наноантенн из галогенидных перовскитов за счет взаимодействия экситонов с би- и мультиполярными резонансами Ми [12]. При этом в концепции активной наноантенны основным требованием является прозрачность материала самой антенны для диапазона излучения источника, внедренного в наноантенну.

Несмотря на недавний прогресс в усилении излучательных свойств наноструктурированного кремния [13], такие источники по-прежнему остаются малоэффективными вследствие того, что кремний – непрямозонный полупроводник. Тем не менее, оптические свойства кремния в ближней инфракрасной области (NIR) (высокий коэффициент преломления и незначительное поглощение [14]) делают этот материал привлекательным в области нанофотоники и оптоэлектроники. Материалы на основе диоксида кремния, легированные Er, представляют существенный интерес в области оптоэлектроники из-за излучения Er^{3+} на длине волны λ=1 540 нм, которая соответствует минимальному поглощению диоксида кремния и окну прозрачности в кремнии. Помимо технологической важности, комбинированные электродипольные (ЭД) и магнитодипольные (МД) излучательные переходы Er^{3+} делают его интересным для исследования селективной электрической и магнитной модификации локальной плотности фотонных состояний в диэлектрических наноструктурах, что может открыть новые пути для управления излучательными свойствами квантовых источников за счет создания как ЭД, так и МД резонансов.

Для усиления спонтанной эмиссии МД источников [15] их можно размещать внутри массивных или планарных (слоистых) структур [16]; рядом с плазмонными [17] или диэлектрическими [18] наноантеннами; а также использовать различные метаматериалы. Например, в [19] было показано усиление МД спонтанной эмиссии ионов Er^{3+} в 3.5 раза с помощью плазмонной метаповерхности. При этом разработка методов усиления люминесценции ионов Er^{3+} при помощи наноструктур, совместимых с существующими кремниевыми технологиями нанофабрикации, является важной задачей.

В настоящей работе, поддержанной грантом РФФИ (№18-29-20 107), представлены результаты, описывающие возможность создания активных диэлектрических наноантенн, обладающих магнитными резонансами, для усиления ФЛ ионов Er^{3+} без использования сложных в изготовлении многослойных систем или внешних резонаторов; а также демонстрируются оригинальные методы создания таких наноантенн.

Результаты моделирования

Первоначально проводилась разработка кремниевой наноантенны для управления излучением эрбия. С учетом особенностей нанофабрикации была выбрана цилиндрическая геометрия наноантенны, при этом контроль геометрических параметров цилиндра позволял проводить настройку спектрального положения резонансов относительно длины волны люминесценции ионов эрбия. Моделирование оптических свойств таких наноструктур проводилось в коммерчески доступном программном пакете для электродинамического моделирования CST Studio Suite. Решение уравнений Максвелла было выполнено с помощью метода конечных элементов в частотной области. Для того чтобы оценить спектральные положения резонансов в разработанной наноструктуре, ее освещали плоской волной и численно рассчитывали сечение рассеяния. Затем проводилось численное исследование влияния резонансных свойств наноструктуры на люминесценцию ионов эрбия. Так как ионы эрбия имеют оптический переход на длине волны 1 530 нм, кото-

рый описывается одновременно электрическим и магнитным диполями [19], оба типа переходов были рассмотрены раздельно и независимо друг от друга. В численной модели точечный электрический диполь представляет собой кусочек провода длинной примерной 10 нм, в центре которого располагается дискретный порт, имитирующий генератор, а магнитный диполь – это виток провода с током диаметром 10 нм. Провод представляет собой идеальный электрический проводник диаметром 1 нм. Размер диполей много меньше длины волны, что позволяет пренебречь их размерами и рассматривать диполи как точечные. Для оценки усиления мощности излучения дипольного источника в наноантенне проводились расчеты фактора Парселла по методике, описанной в работе [20].

Для этого мощность излучения точечного дипольного источника рассчитывалась сначала в вакууме (P_0), а затем в присутствии наноструктуры (P). Фактор Парселла рассчитывался по формуле $F_p = P / P_0$.

Для определения спектрального положения резонансов был проведен расчет сечения рассеяния для кремниевого наноцилиндра, расположенного в вакууме. Показатель преломления для кремния был взят из работы [21]. Так как цилиндр – это аксиально симметричная фигура, плоская волна падала перпендикулярно оси симметрии цилиндра, и расчет был проведен для двух типов линейной поляризации плоской волны, когда вектор электрического поля ориентирован параллельно и перпендикулярно оси цилиндра (*рис. 1*, вставки).

При расчетах высота цилиндра была фиксирована и равна 300 нм, а диаметр варьировался от 350 до 900 нм. Электрические дипольные резонансы наблюдались на длине волны 1 530 нм при диаметре (D) цилиндра 590 нм и 700 нм для перпендикулярной и параллельной ориентации вектора электрического поля относительно оси цилиндра соответственно (*рис. 2*).

Затем в центр наночастицы, расположенной на стеклянной подложке,

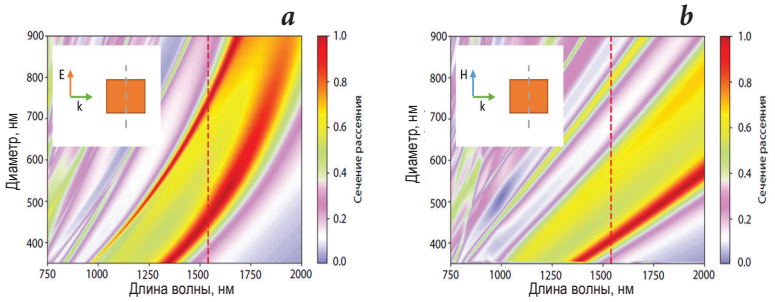


Рис. 1. Карты численно рассчитанного сечения рассеяния для наноцилиндра, когда вектор электрического поля линейно поляризованной плоской волны параллелен (a) и перпендикулярен (b) оси цилиндра. Вставки демонстрируют ориентацию линейно поляризованной волны по отношению к оси цилиндра.

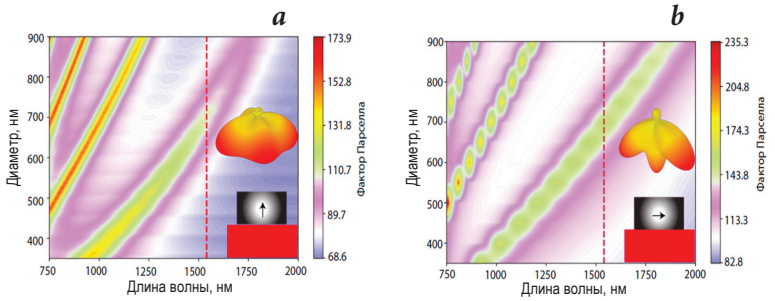


Рис. 2. Карты рассчитанного фактора Парселла для электрического диполя, ориентированного параллельно (a) и перпендикулярно (b) оси цилиндра. Вставки демонстрируют ориентацию диполя по отношению к оси цилиндра, а также диаграммы направленности на длине волны 1 530 нм.

помещался точечный электрический диполь. Рассчитанный фактор Парселла для наноцилиндров составил 150 (D=350 нм) и 170 (D=350 нм) для горизонтальной и вертикальной ориентации электрического диполя, соответственно (*рис. 2*). Диаграммы направленности несколько отличаются, однако практически всё излучение уходит в подложку (*рис. 2*, вставки).

Далее был исследован магнитный диполь, который также был размещен в центре наноцилиндра высотой 220 нм. При расчете также были рассмотрены две ориентации диполя. Оптимальные диаметры частиц составляют D=436 нм и D=630 нм для перпендикулярной и параллельной ориентаций диполя соответственно. Значения фактора Перселла достигали примерно 240 для перпендикулярной и 80 для параллельной ориентаций диполя (*рис. 3a*). При этом значительная часть мощности излучения уходит в подложку (*рис. 3b, c*). Сто́ит отметить, что для управления излучением магнитного диполя кремниевые наноцилиндры получились меньшего размера, чем в случае с электрическим. А диаграммы направленности (*рис. 3b, c*) обладают схожими профилями с диаграммами электрического диполя для соответствующих ориентаций (*рис. 3*, вставки).

Однако рассмотренные частицы были расположены на стеклянной подложке, когда существует только один канал излучения в свободное пространство. Дополни-

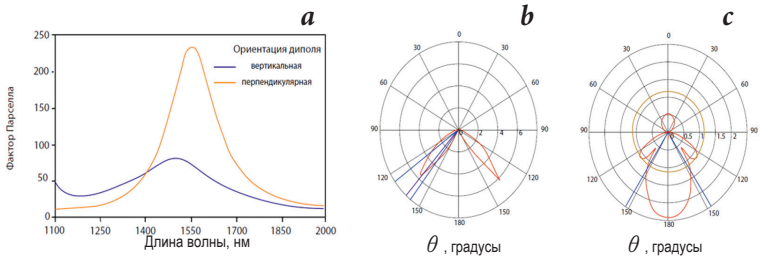


Рис. 3. a – Рассчитанный фактор Парселла для магнитного диполя, ориентированного параллельно и перпендикулярно оси цилиндра. Диаграммы направленности излучения для магнитного диполя, ориентированного параллельно (b) и перпендикулярно (c) оси цилиндра.

тельно в работе [22] нами было проведено численное исследования Ми-резонансной кремниевой наносферы диаметром 425 нм, расположенной над золотой подложкой. Так как частица размещается над золотой поверхностью, то излучение, рассеиваемое (излучаемое) наночастицей, может быть распределено между двумя каналами: свободное пространство (над подложкой) и поверхностный плазмон-поляритон (ППП). Магнитный дипольный резонанс наночастиц приходился на длину волны излучения эрбия. При таком типе резонанса магнитное поле локализуются внутри наночастицы, поэтому точечный магнитный дипольный источник был помещен в центр наносферы. Численные методы не позволяют прямо оценить излучение по вкладам в каналы излучения, в связи с этим был применен метод мультипольного разложения.

Сначала была рассмотрена ситуация, когда дипольный источник ориентирован параллельно поверхности золотой подложки. Меняя высоту зазора между частицей и подложкой, мы проанализировали распределение мощности излучение между свободным пространством и ППП. Когда высота зазора примерно равна 300 нм, наблюдается равное распределение мощности излучения точечного диполя, размещенного в центре сферы, в свободное пространство и ППП. Так же было обнаружено, что на этой же высоте наблюдается максимальное значение фактора Парселла, равное примерно 500, в то время как в вакууме это значение составляет 340. В случае если магнитный диполь ориентирован перпендикулярно подложке, фактор Парселла был примерно равен значению в вакууме, а излучение в канал ППП отсутствовало. Таким образом, наличие ППП позволяет дополнительно усилить излучение точечного магнитного дипольного источника, расположенного в центре кремниевой сферы, а изменение расстояния между кремниевой наносферой и золотой подложкой позволяет изменять распределение мощности излучения в свободное пространство и ППП. Таким образом, были определены геометрические параметры наноантенны, оптимальные для усиления люминесценции ионов эрбия, что позволило перейти к изготовлению активных наноантенн.

Экспериментальные результаты

Кремниевые наноматериалы могут быть получены различными способами (см., например, недавний обзор А. Кабашина и др. [23]). Для получения резонансных кремниевых структур широко распространена электронно-лучевая литография (ЭЛЛ), способная создавать как одиночные структуры [24], так и метаповерхности [25]. ЭЛС обеспечивает высокую воспроизводимость и разрешение наряду с возможностью изготовления структур сложной формы. Однако большие временны́е затраты и технологическая сложность (особенно в случае необходимости согласования между этапами фабрикации) накладывают определенные ограничения на применение метода ЭЛЛ для получения структур большой площади.

В свою очередь, лазерная обработка является перспективным и удобным способом получения оптически резонансных кремниевых наноструктур. Например, сферические наночастицы (НЧ) Si или Ge могут быть получены с помощью фемтосекундной лазерной печати (laser-induced forward transfer, LIFT) [26] или селективно иммобилизованы с помощью осаждения из полидисперсной коллоидной суспензии [27]. Кроме того, Ми-резонансные кремниевые НЧ были получены за счет распада пленки кремния на диэлектрике (SOI) при высокотемпературном отжиге [28]. Также управляемый распад пленок аморфного кремния (*a*-Si) в процессе структурирования фемтосекундным лазерным излучением был использован для крупномасштабного изготовления кристаллических резонансных НЧ [29]. При этом фемтосекундное лазерное облучение может быть использовано не только для кристаллизации *a*-Si [30], но и для одновременного внедрения излучающих центров эрбия в кремниевую матрицу, обеспечивая более низкие пороги кристаллизации и лучшее разрешение по сравнению с «длинными» лазерными импульсами. Поэтому на первом этапе экспериментов было рассмо-

трено влияние плотности энергии фемтосекундного лазерного излучения на фазовый состав и интенсивность сигнала ФЛ облученных областей многослойной пленки, состоящей из слоев Er и *a*-Si, что необходимо с точки зрения обеспечения максимальной интенсивности ФЛ внедренных ионов Er. Эксперименты проводились с многослойными пленками *a*-Si–Er–*a*-Si толщиной 105 нм, 20 нм и 10 нм соответственно на кварцевой подложке. Процесс изготовления пленок подробно рассмотрен в [31], для облучения (фемтосекундного лазерного отжига, FLA) использовалась вторая гармоника фемтосекундного лазерного источника (Авеста ТЕМА-150, центральная длина волны λ=1 050 нм, частота следования импульсов *f*=80 МГц, длительность импульса на полувысоте τ≈190 фс) [32].

При измерении спектров ФЛ был использован конфокальный микроскоп с двумя соосными оптическими каналами для возбуждения и детектирования. Для возбуждения ФЛ также использовалась вторая гармоника лазерного источника ТЕМА-150 (средняя мощность 25 мВт), излучение которого предварительно было выделено с помощью коротковолнового фильтра Thorlabs FESH0750, а после сфокусировано на поверхности образца с помощью скорректированного на бесконечность объектива Mitutoyo M Plan Apo 10×, *NA*=0.28. Излучение ФЛ собиралось скорректированным на бесконечность объективом Mitutoyo NIR M Plan Apo 50×, *NA*=0.65, остаточное излучение от источника возбуждения было отфильтровано длинноволновым фильтром Thorlabs FELH0850. Спектры ФЛ записывались с помощью спектрометра Horiba LabRAM HR UV-VIS-NIR, оснащенного дифракционной решеткой 150 лин./мм и ПЗС (прибор с зарядовой связью) камерой Andor iDus 1.7 μm InGaAs. Измерение спектров комбинационного рассеяния (КР) было реализовано в геометрии одного оптического канала, когда излучение возбуждения и измеряемый сигнал проходят через один и тот же оптический путь. Для измерений использовался He-Ne лазер с длиной волны 632.8 нм и выходной средней мощностью 0.1 мВт, излучение которого было отфильтровано длинноволновым фильтром с отсекающей длиной волны 650 нм и сфокусировано на поверхности образца при помощи скорректированного на бесконечности объектива Mitutoyo M Plan Apo 100×, *NA*=0.70. Измерение спектров КР проводилось на том же спектрометре с дифракционными решетками 150 лин./мм и 600 лин./мм и ПЗС камерой Andor DU 420A-OE 325. Все измерения проводились при комнатной температуре в условиях нормальной атмосферы.

Установлено, что увеличение плотности энергии лазерной обработки приводит к росту амплитуды сигналов ФЛ и КР (*рис. 4a, b*). Увеличение сигнала ФЛ можно объяснить увеличением концентрации эрбия в кремниевой матрице (при более низких интенсивностях воздействия) и изменением типа окружающего материала (при более высоких интенсивностях воздействия). Действительно, ионы эрбия в окружении атомов кислорода светятся ярче, чем в окружении кремния [33]. В наших экспериментах образование насыщенной кислородом (оксидной) среды можно связать с процессом окисления кремния при лазерном воздействии в воздушной атмосфере [34]. Причина последующего уменьшения сигнала ФЛ, в основном, связана с испарением материала, когда интенсивность лазера превышает порог повреждения (>8 мДж/см^2).

В свою очередь, увеличение сигнала КР можно объяснить лазерным нагревом кремния с его последующей кристаллизацией. Однако объем кристаллической фазы кремния при высоких плотностях энергии уменьшается. Этот эффект можно объяснить разрушением решетки кремния, вызванным реакцией кремния с воздушной средой при высоких температурах и сопровождающимся поглощением кислорода, что приводит к образованию *a*-SiO_2-матрицы. В пользу этого предположения свидетельствует форма спектра ФЛ, которая претерпевает заметные изменения: наблюдаемая

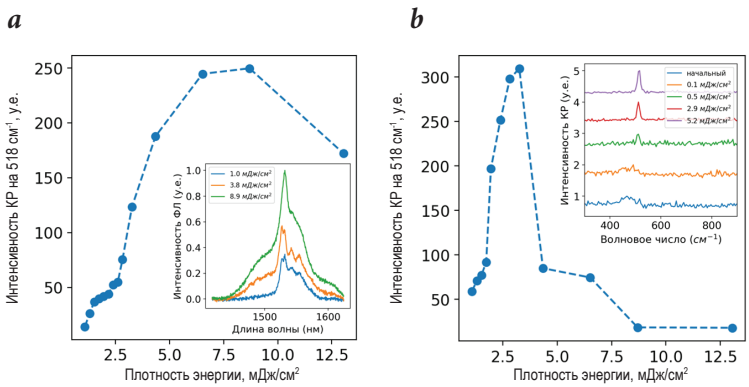


Рис. 4. *Зависимость сигнала ФЛ на 1 530 нм (a) и КР на 518 см$^{-1}$ (b) пленки кремний-эрбий в зависимости от плотности энергии лазерного облучения. На вставках показаны характерные спектры ФЛ и КР после FLA при разных значениях поглощенной плотности энергии.*

тонкая структура пиков размывается, образуя единый широкий пик. Такая ситуация характерна для люминесценции эрбия в матрицах щелочно-силикатного стекла на основе оксида кремния [35] (см. вставку на *рисунке 4a*).

На следующем этапе с помощью литографических методов были изготовлены массивы, состоящие из резонансных Si–Er наноцилиндров (метаповерхности). Каждый массив состоит из 16×16 наноцилиндров высотой 200 нм (*рис. 5a*). Затем с помощью режимов лазерного облучения, определенных в процессе предыдущих экспериментов, была проведена кристаллизация наноцилиндров.

На *рисунке 5b, c* представлены спектры КР и ФЛ наноцилиндра до и после лазерного отжига. Можно увидеть, что лазерное облучение приводит к кристаллизации кремния с одновременным внедрением эрбия в кремний и, тем самым, обеспечивает эффективную фотолюминесценцию ионов Er^{3+} на длине волны 1 530 нм.

Заключение

На основании полученных результатов может быть сделан вывод, что наиболее перспективным направлением создания активных наноантенн является сочетание литографических методов, позволяющих с высокой степенью точности контролировать как размеры, так и положение создаваемых наноантенн с последующей лазерно-индуцированной кристаллизацией, дающей возможность управлять фазовым состоянием кремния. В частности, в работе экспериментально продемонстрирован метод кристаллизации пленок и наноструктур Si–Er за счет фемтосекундного лазерного отжига. С помощью численного моделирования было проведено исследование резонансных кремниевых наночастиц для контроля люминесценции ионов Er, внедренных в такие наносистемы. Была продемонстрирована возможность усиливать излучение точечного диполя, моделирующего ион Er, а также управлять излучением между свободным пространством и поверхностны плазмоном-поляритоном на длине волны излучения ионов эрбия (1 530 нм). Немаловажно, что геометрия разработанных активных наноантенн может быть адаптирована для других точечных источников с учетом диапазона их люминесценции и оптических свойств материала наноантенн.

При этом усиление фотолюминесценции ионов Er^{3+} не только является важной задачей с фундаментальной точки зрения, но и обладает существенным потенциалом практического применения для разработки новых и усовершенствования существующих телекоммуникационных систем. Представленные результаты формируют задел для создания нового класса метаповерхностей, излучающих в ближнем ИК-диапазоне, на основе активных наноантенн из кремниевых наночастиц, легированных ионами эрбия. Подоб-

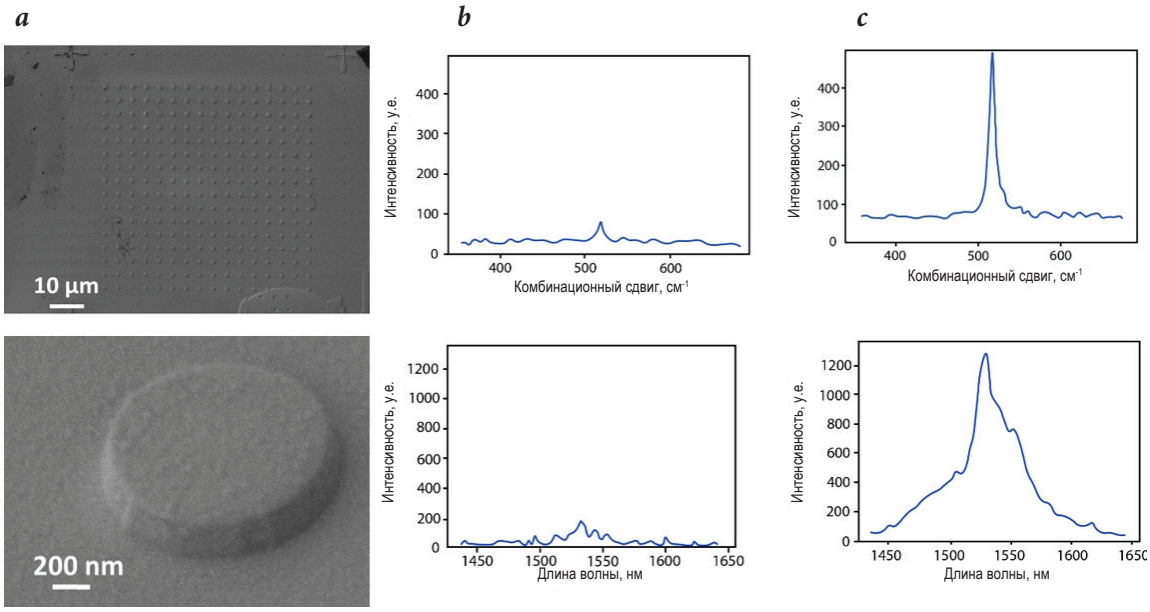


Рис. 5. *a – СЭМ-изображение наноцилиндров Si–Er (сверху) и вид отдельного наноцилиндра (снизу); спектры комбинационного рассеяния (верхний ряд) и фотолюминесценции (нижний ряд) до (b) и после (c) FLA Si–Er наноцилиндра.*

ные метаповерхности в перспективе могут найти применение в области телекоммуникационных устройств, например, для создания источников и усилителей оптического излучения, а также для управления диаграммой направленности излучения. Кроме того, разработанные наноразмерные источники перспективны для разработки компонент новых устройств, предназначенных для хранения, передачи и обработки информации оптическими методами.

Литература

1. ***D.N. Basov, M.M. Fogler***
Nat. Nanotechnol., 2017, **12**(3), 187. DOI: 10.1038/nnano.2016.283.
2. ***A.I. Kuznetsov, A.E. Miroshnichenko, M.L. Brongersma, Y.S. Kivshar, B. Luk'yanchuk***
Science, 2016, **354**(6314), aag2472. DOI: 10.1126/science.aag2472.
3. ***A. Faraon, P.E. Barclay, C. Santori, K.-M.C. Fu, R.G. Beausoleil***
Nat. Photonics, 2011, **5**(5), 301. DOI: 10.1038/nphoton.2011.52.
4. ***N. Kongsuwan, A. Demetriadou, R. Chikkaraddy, F. Benz, V.A. Turek, U.F. Keyser, J.J. Baumberg, O. Hess***
ACS Photonics, 2018, **5**(1), 186. DOI: 10.1021/acsphotonics.7b00668.
5. ***T.B. Hoang, G.M. Akselrod, C. Argyropoulos, J. Huang, D.R. Smith, M.H.Mikkelsen***
Nat. Commun., 2015, **6**, 7788. DOI: 10.1038/ncomms8788.
6. ***H. Aouani, M. Rahmani, M. Navarro-Cía, S.A. Maier***
Nat. Nanotechnol., 2014, **9**(4), 290. DOI: 10.1038/nnano.2014.27.
7. ***N. Bonod, Y. Kivshar***
Comptes Rendus Phys., 2020, **21**(4-5), 425. DOI: 10.5802/crphys.31.
8. ***S. Makarov, S. Kudryashov, I. Mukhin, A. Mozharov, V. Milichko, A. Krasnok, P. Belov***
Nano Lett., 2015, **15**(9), 6187. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02534.
9. ***J.S. Totero Gongora, A.E. Miroshnichenko, Y.S. Kivshar, A. Fratalocchi***
Nat. Commun., 2017, **8**(1), 15535. DOI: 10.1038/ncomms15535.
10. ***A.S. Zalogina, R.S. Savelev, E.V. Ushakova, G.P. Zograf, F.E.Komissarenko, V.A. Milichko, S.V. Makarov, D.A. Zuev, I.V. Shadrivov***
Nanoscale, 2018, **10**(18), 8721. DOI: 10.1039/C7NR07953B.
11. ***V. Rutckaia, F. Heyroth, A. Novikov, M. Shaleev, M. Petrov, J. Schilling***
Nano Lett., 2017, **17**(11), 6886. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03248.
12. ***E.Y. Tiguntseva, G.P. Zograf, F.E. Komissarenko, D.A. Zuev, A.A. Zakhidov, S.V. Makarov, Y.S. Kivshar***
Nano Lett., 2018, **18**(2), 1185. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b04727.
13. ***J. Xiang, J. Chen, Q. Dai, S. Tie, S. Lan, A.E. Miroshnichenko***
Phys. Rev. Appl., 2020, **13**(1), 014003.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.014003.
14. ***Y. Yang, H. Kang, C. Jung, J. Seong, N. Jeon, J. Kim, D.K. Oh, J. Park, H. Kim, J. Rho***
ACS Photonics, 2023, **10**(2), 307.
DOI: 10.1021/acsphotonics.2c01341.
15. ***D.G. Baranov, R.S. Savelev, S.V. Li, A.E. Krasnok, A. Alù***
Laser Photon. Rev., 2017, **11**(3), 1600268. DOI: 10.1002/lpor.201600268.
16. ***T.H. Taminiau, S. Karaveli, N.F. Van Hulst, R. Zia***
Nat. Commun., 2012, **3**(1), 979. DOI: 10.1038/ncomms1984.
17. ***H. Nabika, S. Deki***
J. Phys. Chem. B, 2003, **107**(35), 9161. DOI: 10.1021/jp035741b.
18. ***A.B. Evlyukhin, C. Reinhardt, A. Seidel, B.S. Luk'Yanchuk, B.N. Chichkov***
Phys. Rev. B, 2010, **82**(4), 12. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.045404.
19. ***B. Choi, M. Iwanaga, Y. Sugimoto, K. Sakoda, H.T. Miyazaki***
Nano Lett., 2016, **16**(8), 5191. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02200.
20. ***A.E. Krasnok, A.P. Slobozhanyuk, C.R. Simovski, S.A. Tretyakov, A.N.Poddubny, A.E. Miroshnichenko, Y.S. Kivshar, P.A. Belov***
Sci. Rep., 2015, **5**(1), 12956. DOI: 10.1038/srep12956.
21. ***M.A. Green***
Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2008, **92**(11), 1305.
DOI: 10.1016/j.solmat.2008.06.009.
22. ***V. Yaroshenko, D. Zuev, A.B. Evlyukhin***
Surfaces and Interfaces, 2022, **34**, 102344.
DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102344.
23. ***A.V. Kabashin, A. Singh, M.T. Swihart, I.N. Zavestovskaya, P.N. Prasad***
ACS Nano, 2019, **13**(9), 9841. DOI: 10.1021/acsnano.9b04610.
24. ***M.A. van de Haar, J. van de Groep, B.J. M. Brenny, A. Polman***
Opt. Express, 2016, **24**(3), 2047.
DOI: 10.1364/OE.24.002047.
25. ***I. Staude, J. Schilling***
Nat. Photonics, 2017, **11**(5), 274. DOI: 10.1038/nphoton.2017.39.
26. ***D.M. Zhigunov, A.B. Evlyukhin, A.S. Shalin, U. Zywietz, B.N. Chichkov***
ACS Photonics, 2018, **5**(3), 977. DOI: 10.1021/acsphotonics.7b01275.
27. ***C. Zaza, I.L. Violi, J. Gargiulo, G. Chiarelli, L. Schumacher, J. Jakobi, J. Olmos-Trigo, E. Cortes, M. König, S. Barcikowski, S. Schlücker, J.J. Sáenz, S.A. Maier, F.D. Stefani***
ACS Photonics, 2019, **6**(4), 815. DOI: 10.1021/acsphotonics.8b01619.
28. ***M. Naffouti, T. David, A. Benkouider, L. Favre, A. Ronda, I. Berbezier, S. Bidault, N. Bonod, M. Abbarchi***
Nanoscale, 2016, **8**(5), 2844. DOI: 10.1039/C5NR07597A.
29. ***S. Syubaev, E. Mitsai, S. Starikov, A. Kuchmizhak***
Opt. Lett., 2021, **46**(10), 2304. DOI: 10.1364/OL.425809.
30. ***K. Bronnikov, A. Dostovalov, A. Cherepakhin, E. Mitsai, A. Nepomniaschiy, S.A. Kulinich, A. Zhizhchenko, A. Kuchmizhak***
Materials (Basel), 2020, **13**(22), 5296. DOI: 10.3390/ma13225296.
31. ***A.O. Larin, E.I. Ageev, L.N. Dvoretckaia, A.M. Mozharov, I.S. Mukhin, D.A. Zuev***
JETP Lett., 2021, **114**(11), 681. DOI: 10.1134/S0021364021230090.
32. ***A.O. Larin, L.N. Dvoretckaia, A.M. Mozharov, I.S. Mukhin, A.B. Cherepakhin, I.I. Shishkin, E.I. Ageev, D.A. Zuev***
Adv. Mater., 2021, **33**(16), 2005886. DOI: 10.1002/adma.202005886.
33. ***A. Polman***
Phys. B Condens. Matter, 2001, **300**(1), 78.
DOI: 10.1016/S0921-4526(01)00573-7.
34. ***Y. Nagasaki, M. Suzuki, I. Hotta, J. Takahara***
ACS Photonics, 2018, **5**(4), 1460. DOI: 10.1021/acsphotonics.7b01467.
35. ***A. Prnová, J. Valúchová, N. Mutlu, M. Parchovianský, R. Klement, A. Plško, D. Galusek***
J. Therm. Anal. Calorim., 2020, **142**(1), 129.
DOI: 10.1007/s10973-020-09816-3.

English

Development of Active Dielectric Si-Er Nanoantennas*

Eduard I. Ageev
ITMO University
9 Lomonosova Str.,
Saint Petersburg, 191002, Russia
eduard.ageev@metalab.ifmo.ru

Anna A. Dyatlovich
ITMO University
9 Lomonosova Str.,
Saint Petersburg, 191002, Russia
anna.dyatlovich@metalab.ifmo.ru

Vitaly V. Yaroshenko
ITMO University
9 Lomonosova Str.,
Saint Petersburg, 191002, Russia
v.yaroshenko@metalab.ifmo.ru

Artem O. Larin
ITMO University
9 Lomonosova Str.,
Saint Petersburg, 191002, Russia
Artem.larin@metalab.ifmo.ru

Liliia N. Dvoretckaia
Alferov Saint Petersburg National
Research Academic University, RAS
8/3 Khlopin Str.,
Saint Petersburg, 194021, Russia
Liliyabutler@gmail.com

Alexey M. Mozharov
Alferov Saint Petersburg National
Research Academic University, RAS
8/3 Khlopin Str.,
Saint Petersburg, 194021, Russia
mozharov@spbau.ru

Ivan S. Mukhin
Director of the Higher School of
Engineering Physics, Peter the Great
St. Petersburg Polytechnic University
29 Polytekhnicheskaya Str.,
Saint Petersburg, 195251, Russia
muhin_is@spbstu.ru

Dmitry A. Zuev
ITMO University
9 Lomonosova Str., Saint Petersburg,
191002, Russia
d.zuev@metalab.ifmo.ru

Abstract

In this work, theoretical and experimental studies on the development of sources emitting in the near infrared range based on active nanoantennas from silicon nanoparticles doped with erbium ions (Si–Er) are made. Numerical simulations have demonstrated an increase in the Purcell factor by two orders of magnitude for nanoparticles with electric or magnetic dipole resonance at the erbium radiation wavelength. The possibility of redistributing the radiation power of a point dipole source between a free space and a surface plasmon polariton by changing the height of the gap between the nanoparticle and the gold substrate was demonstrated. An experimental implementation of nanoantennas was also carried out. Due to femtosecond laser annealing, the crystallization of the Si–Er film and nanoparticles are made and the effect of laser-induced crystallization on their radiative properties is studied. Active nanoantennas have been developed and studied to control the emission of erbium ions in the near-IR range, representing resonant silicon nanocylinders doped with erbium. The results obtained are promising for the creation of nanophotonic telecommunication devices compatible with existing silicon fabrication technologies.

Keywords: active dielectric nanoantenna, erbium, silicon, Purcell effect, photoluminescence, magnetic dipole, Mie resonances.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-20107).*

Images & Tables

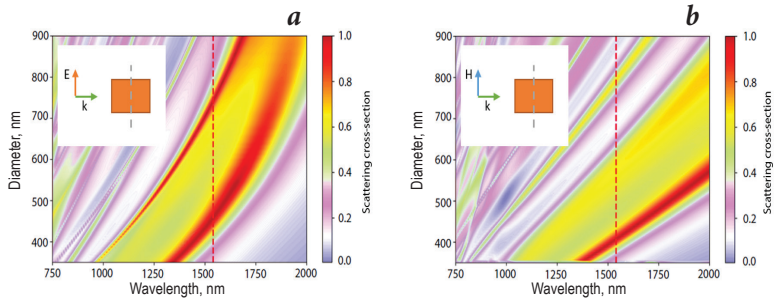


Fig 1. *Maps of the numerically calculated scattering cross section for a nanocylinder when the electric field vector of a linearly polarized plane wave is parallel (a) and perpendicular (b) to the cylinder axis. The inserts demonstrate the orientation of the linearly polarized wave with respect to the cylinder axis.*

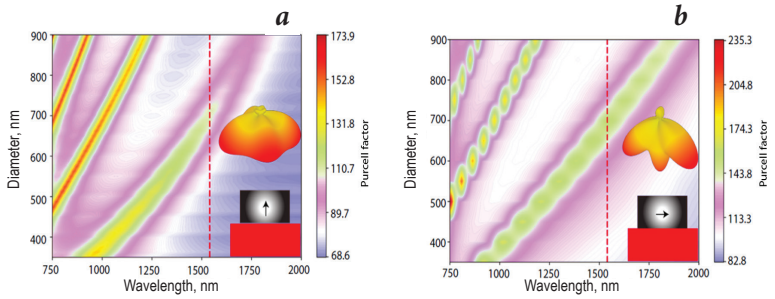


Fig. 2. Maps of the calculated Purcell factor for an electric dipole oriented parallel (a) and perpendicular (b) to the cylinder axis. The insets show the orientation of the dipole with respect to the axis of the cylinder and directivity patterns at the wavelength of 1 530 nm.

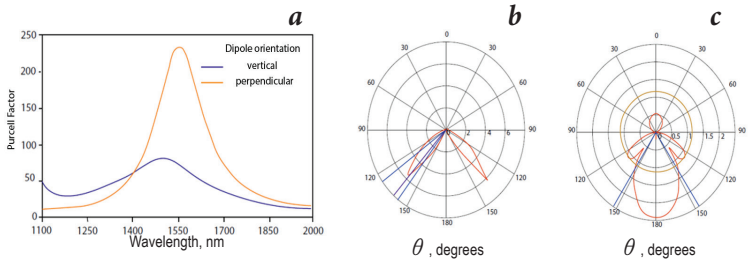


Fig. 3. a – Calculated Purcell factor for the magnetic dipole oriented parallel and perpendicular to the cylinder axis. Directivity patterns for the magnetic dipole oriented parallel (b) and perpendicular (c) to the cylinder axis.

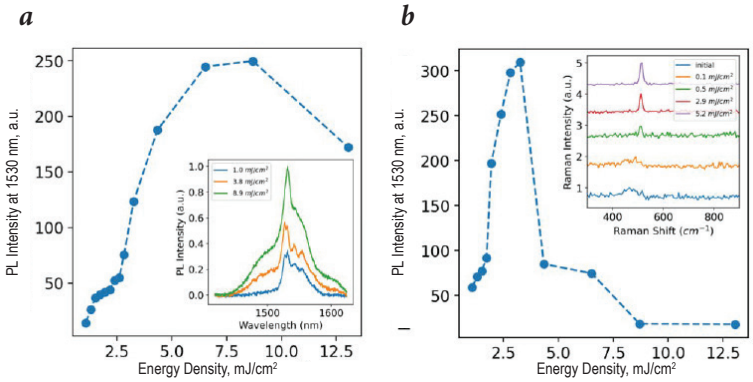


Fig. 4. Dependence of PL at 1 530 nm (a) and Raman at 518 cm^{-1} (b) signals of silicon-erbium film on laser fluence. The insets show characteristic PL and Raman spectra after FLA at different values of absorbed laser fluence.

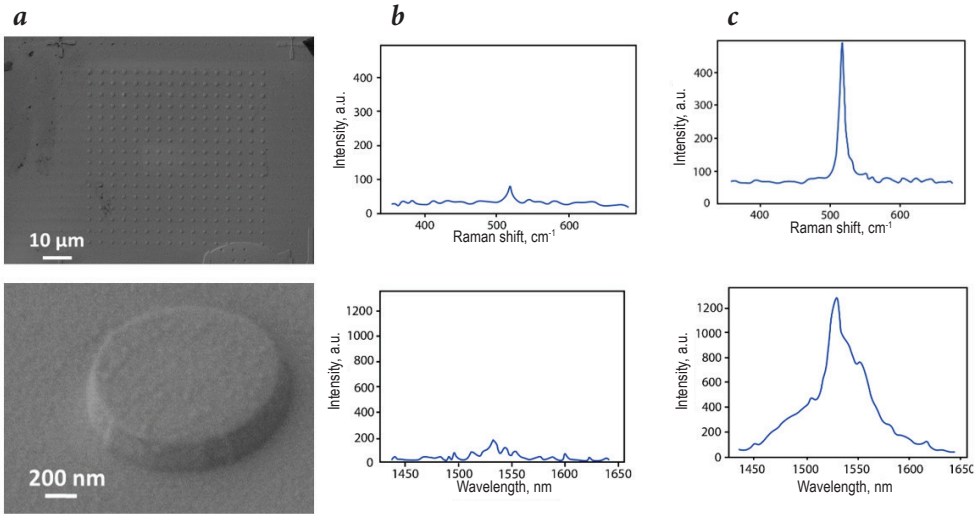


Fig. 5. a – SEM images of Si–Er nanocylinders (top) and single nanocylinder (bottom); Raman spectra (top row), and photoluminescence spectra (bottom row) before (b) and after (c) FLA of Si–Er nanocylinders.

References

1. ***D.N. Basov, M.M. Fogler***
Nat. Nanotechnol., 2017, **12**(3), 187. DOI: 10.1038/nnano.2016.283.
2. ***A.I. Kuznetsov, A.E. Miroshnichenko, M.L. Brongersma, Y.S. Kivshar, B. Luk'yanchuk***
Science, 2016, **354**(6314), aag2472. DOI: 10.1126/science.aag2472.
3. ***A. Faraon, P.E. Barclay, C. Santori, K.-M.C. Fu, R.G. Beausoleil***
Nat. Photonics, 2011, **5**(5), 301. DOI: 10.1038/nphoton.2011.52.
4. ***N. Kongsuwan, A. Demetriadou, R. Chikkaraddy, F. Benz, V.A. Turek, U.F. Keyser, J.J. Baumberg, O. Hess***
ACS Photonics, 2018, **5**(1), 186. DOI: 10.1021/acsphotonics.7b00668.
5. ***T.B. Hoang, G.M. Akselrod, C. Argyropoulos, J. Huang, D.R. Smith, M.H.Mikkelsen***
Nat. Commun., 2015, **6**, 7788. DOI: 10.1038/ncomms8788.
6. ***H. Aouani, M. Rahmani, M. Navarro-Cía, S.A. Maier***
Nat. Nanotechnol., 2014, **9**(4), 290. DOI: 10.1038/nnano.2014.27.
7. ***N. Bonod, Y. Kivshar***
Comptes Rendus Phys., 2020, **21**(4-5), 425. DOI: 10.5802/crphys.31.
8. ***S. Makarov, S. Kudryashov, I. Mukhin, A. Mozharov, V. Milichko, A. Krasnok, P. Belov***
Nano Lett., 2015, **15**(9), 6187. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02534.
9. ***J.S. Totero Gongora, A.E. Miroshnichenko, Y.S. Kivshar, A. Fratalocchi***
Nat. Commun., 2017, **8**(1), 15535. DOI: 10.1038/ncomms15535.
10. ***A.S. Zalogina, R.S. Savelev, E.V. Ushakova, G.P. Zograf, F.E.Komissarenko, V.A. Milichko, S.V. Makarov, D.A. Zuev, I.V. Shadrivov***
Nanoscale, 2018, **10**(18), 8721. DOI: 10.1039/C7NR07953B.
11. ***V. Rutckaia, F. Heyroth, A. Novikov, M. Shaleev, M. Petrov, J. Schilling***
Nano Lett., 2017, **17**(11), 6886. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03248.
12. ***E.Y. Tiguntseva, G.P. Zograf, F.E. Komissarenko, D.A. Zuev, A.A. Zakhidov, S.V. Makarov, Y.S. Kivshar***
Nano Lett., 2018, **18**(2), 1185. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b04727.
13. ***J. Xiang, J. Chen, Q. Dai, S. Tie, S. Lan, A.E. Miroshnichenko***
Phys. Rev. Appl., 2020, **13**(1), 014003.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.014003.
14. ***Y. Yang, H. Kang, C. Jung, J. Seong, N. Jeon, J. Kim, D.K. Oh, J. Park, H. Kim, J. Rho***
ACS Photonics, 2023, **10**(2), 307. DOI: 10.1021/acsphotonics.2c01341.
15. ***D.G. Baranov, R.S. Savelev, S.V. Li, A.E. Krasnok, A. Alù***
Laser Photon. Rev., 2017, **11**(3), 1600268.
DOI: 10.1002/lpor.201600268.
16. ***T.H. Taminiau, S. Karaveli, N.F. Van Hulst, R. Zia***
Nat. Commun., 2012, **3**(1), 979. DOI: 10.1038/ncomms1984.
17. ***H. Nabika, S. Deki***
J. Phys. Chem. B, 2003, **107**(35), 9161. DOI: 10.1021/jp035741b.
18. ***A.B. Evlyukhin, C. Reinhardt, A. Seidel, B.S. Luk'Yanchuk, B.N. Chichkov***
Phys. Rev. B, 2010, **82**(4), 12. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.045404.
19. ***B. Choi, M. Iwanaga, Y. Sugimoto, K. Sakoda, H.T. Miyazaki***
Nano Lett., 2016, **16**(8), 5191. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02200.
20. ***A.E. Krasnok, A.P. Slobozhanyuk, C.R. Simovski, S.A. Tretyakov, A.N.Poddubny, A.E. Miroshnichenko, Y.S. Kivshar, P.A. Belov***
Sci. Rep., 2015, **5**(1), 12956. DOI: 10.1038/srep12956.
21. ***M.A. Green***
Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2008, **92**(11), 1305.
DOI: 10.1016/j.solmat.2008.06.009.
22. ***V. Yaroshenko, D. Zuev, A.B. Evlyukhin***
Surfaces and Interfaces, 2022, **34**, 102344.
DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102344.
23. ***A.V. Kabashin, A. Singh, M.T. Swihart, I.N. Zavestovskaya, P.N. Prasad***
ACS Nano, 2019, **13**(9), 9841. DOI: 10.1021/acsnano.9b04610.
24. ***M.A. van de Haar, J. van de Groep, B.J. M. Brenny, A. Polman***
Opt. Express, 2016, **24**(3), 2047. DOI: 10.1364/OE.24.002047.
25. ***I. Staude, J. Schilling***
Nat. Photonics, 2017, **11**(5), 274. DOI: 10.1038/nphoton.2017.39.
26. ***D.M. Zhigunov, A.B. Evlyukhin, A.S. Shalin, U. Zywietz, B.N. Chichkov***
ACS Photonics, 2018, **5**(3), 977. DOI: 10.1021/acsphotonics.7b01275.
27. ***C. Zaza, I.L. Violi, J. Gargiulo, G. Chiarelli, L. Schumacher, J. Jakobi, J. Olmos-Trigo, E. Cortes, M. König, S. Barcikowski, S. Schlücker, J.J. Sáenz, S.A. Maier, F.D. Stefani***
ACS Photonics, 2019, **6**(4), 815. DOI: 10.1021/acsphotonics.8b01619.
28. ***M. Naffouti, T. David, A. Benkouider, L. Favre, A. Ronda, I. Berbezier, S. Bidault, N. Bonod, M. Abbarchi***
Nanoscale, 2016, **8**(5), 2844. DOI: 10.1039/C5NR07597A.
29. ***S. Syubaev, E. Mitsai, S. Starikov, A. Kuchmizhak***
Opt. Lett., 2021, **46**(10), 2304. DOI: 10.1364/OL.425809.
30. ***K. Bronnikov, A. Dostovalov, A. Cherepakhin, E. Mitsai, A. Nepomniaschiy, S.A. Kulinich, A. Zhizhchenko, A. Kuchmizhak***
Materials (Basel)., 2020, **13**(22), 5296. DOI: 10.3390/ma13225296.
31. ***A.O. Larin, E.I. Ageev, L.N. Dvoretckaia, A.M. Mozharov, I.S. Mukhin, D.A. Zuev***
JETP Lett., 2021, **114**(11), 681. DOI: 10.1134/S0021364021230090.
32. ***A.O. Larin, L.N. Dvoretckaia, A.M. Mozharov, I.S. Mukhin, A.B. Cherepakhin, I.I. Shishkin, E.I. Ageev, D.A. Zuev***
Adv. Mater., 2021, **33**(16), 2005886. DOI: 10.1002/adma.202005886.
33. ***A. Polman***
Phys. B Condens. Matter, 2001, **300**(1), 78.
DOI: 10.1016/S0921-4526(01)00573-7.
34. ***Y. Nagasaki, M. Suzuki, I. Hotta, J. Takahara***
ACS Photonics, 2018, **5**(4), 1460. DOI: 10.1021/acsphotonics.7b01467.
35. ***A. Prnová, J. Valúchová, N. Mutlu, M. Parchovianský, R. Klement, A. Plško, D. Galusek***
J. Therm. Anal. Calorim., 2020, **142**(1), 129.
DOI: 10.1007/s10973-020-09816-3.

Миграция энергии в апконвертирующих нанокристаллах*

А.Н. Генералова, Р.А. Акасов, П.А. Демина, К.В. Хайдуков, В.И. Кузяева, Д.О. Соловьева, К.Е. Мочалов, В.А. Семчишен, Е.В. Хайдуков

Изучены процессы миграции энергии в апконвертирующих нанокристаллах (АНК) при импульсном возбуждении на длине волны 975 нм, определяющие их квантовую эффективность, что является решающим фактором для широкого применения АНК. При воздействии пикосекундного лазерного излучения проведена контролируемая нанотрансформация трехмерной люминесцентной структуры в одномерную через образование частиц со структурой, напоминающей «медузу». Показано, что в одномерной структуре за процесс апконверсии отвечает миграция энергии между Yb^{3+}, как и в случае наночастиц. Получены спектры фотолюминесценции от одиночных АНК. Предложен подход для оценки эффективности безызлучательной передачи энергии в комплексе АНК с флуорофором, учитывающий вклад миграции энергии между ионами сенсибилизатора. Показана перспективность применения АНК в фототермической терапии благодаря поглощению ионов сенсибилизатора Yb^{3+}. Продемонстрирован клеточный ответ на гипертермию при участии АНК путем измерения экспрессии белка теплового шока.

Ключевые слова: апконвертирующие нанокристаллы, фотолюминесценция, апконверсия, безызлучательная передача энергии, одномерные структуры, фототермическая терапия.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-20064).*

Введение

В настоящее время большое внимание привлекают наноматериалы с антистоксовой флуоресценцией, в которых реализуется процесс апконверсии, заключающийся в преобразовании низкоэнергетического излучения из ближнего ИК-диапазона спектра в УФ-, видимый и ближний ИК-свет [1]. Неорганические апконвертирующие нанокристаллы (АНК), солегированные с трехвалентными ионами редкоземельных элементов, успешно себя зарекомендовали в целом ряде приложений, включая наносенсоры, устройства для электроники и оптоэлектроники, антиконтрафактные метки, средства доставки лекарств, агенты для биосепарации и тераностики, солнечные элементы и др. Эффект апконверсии определяет большие перспективы использования АНК в биомедицинских исследованиях, в частности для люминесцентной визуализации на уровне живого организма. Это обусловлено возможностью возбуждения АНК излучением из «окна прозрачности» биоткани (650–1 300 нм), при котором наблюдаются минимальное поглощение и рассеяние света, низкая фоновая флуоресценция, минимальное фотоповреждение тканей, что позволяет детектировать полезный фотолюминесцентный (ФЛ)


ГЕНЕРАЛОВА Алла Николаевна
Институт биоорганической химии имени академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН


АКАСОВ Роман Александрович
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН


ДЕМИНА Полина Андреевна
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН


ХАЙДУКОВ Кирилл Валерьевич
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН


КУЗЯЕВА Валерия Ивановна
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН


СОЛОВЬЕВА Дарья Олеговна
Институт биоорганической химии имени академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН


МОЧАЛОВ Константин Евгеньевич
Институт биоорганической химии имени академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН


СЕМЧИШЕН Владимир Анатольевич
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН


ХАЙДУКОВ Евгений Валерьевич
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

отклик с высоким отношение сигнал/шум и высоким пространственным разрешением [2]. Кроме того, АНК обладают высокой фотостабильностью, низкой цитотоксичностью и химически инертны [3].

Разработаны различные подходы к синтезу АНК с контролируемым составом, размером, кристаллической фазой, спектральными характеристиками и квантовым выходом [4]. Однако одним из существенных ограничений их использования остается низкая эффективность апконверсии. Изучение процессов миграции энергии как в самих АНК, так и в органо/неорганических конструкциях на их основе, включая исследование свойств одиночных частиц и разработку подходов к биоадаптации наночастиц, позволит получить высокоэффективные наноконструкции для решения задач фотоники и биомедицины.

Фотофизические процессы, протекающие в апконвертирующих наночастицах

Апконвертирующая наночастица состоит из матрицы, легированной пáрами трехвалентных ионов лантанидов, например, Yb^{3+}/Er^{3+} или Yb^{3+}/Tm^{3+}(*рис. 1a*). Один из ионов, так называемый сенсибилизатор (S), способен эффективно поглотить ИК-фотон и перейти из основного в возбужденное метастабильное состояние. Затем происходит безызлучательный резонансный перенос энергии от S на ион второго типа, так называемый активатор (A). Два возбужденных иона способны эффективно перераспределить коллективную энергию, переводя A в состояния с большей энергией, чем энергия возбуждающего ИК-кванта, при этом S переходит в основное энергетическое состояние. Этот процесс получил название апконверсия [5]. Эффективность такого процесса определяется природой кристаллической матрицы, концентрацией ионов, перекрытием спектров излучения S и поглощения A [6]. Одним из наиболее эффективных сенсибилизаторов является ион Yb^{3+}, обладающий сравнительно большим сечением поглощения в окрестности 980 нм. В качестве активатора, как правило, выступают ионы с набором метастабильных состояний, такие как Er^{3+}, Tm^{3+}, Ho^{3+} и Nd^{3+}. Каждый ион A имеет свой собственный набор энергетических уровней, что позволяет получить спектр с линиями эмиссии в диапазоне от УФ до ближнего ИК излучения (*рис. 1b*). На *рис. 1d* представлены основные люминесцентные полосы АНК, легированных парой ионов Yb^{3+}/Tm^{3+} и Yb^{3+}/Er^{3+}. Кристаллическая матрица нанокристаллов должна обеспечивать требуемое пространственное расположение A и S, обладать асимметричностью кристаллического поля, быть оптически прозрачной и иметь низкую энергию фононов решетки [7, 8]. В настоящее время принято считать, что наиболее эффективной матрицей является соединение $NaYF_4$ с гексагональной кристаллической решеткой [9].

Теоретическое описание и моделирование апконверсии обычно сводится к решению уравнений, описывающих заселенности уровней связанной системы ионов сенсибилизатора и активатора. Так, в ряде работ было получено хорошее согласие эксперимента с расчетами апконверсии [10–12]. Однако модели, описывающие энергетический транспорт в наночастицах, не учитывают времени взаимодействия, считая перенос энергии между ионами двух

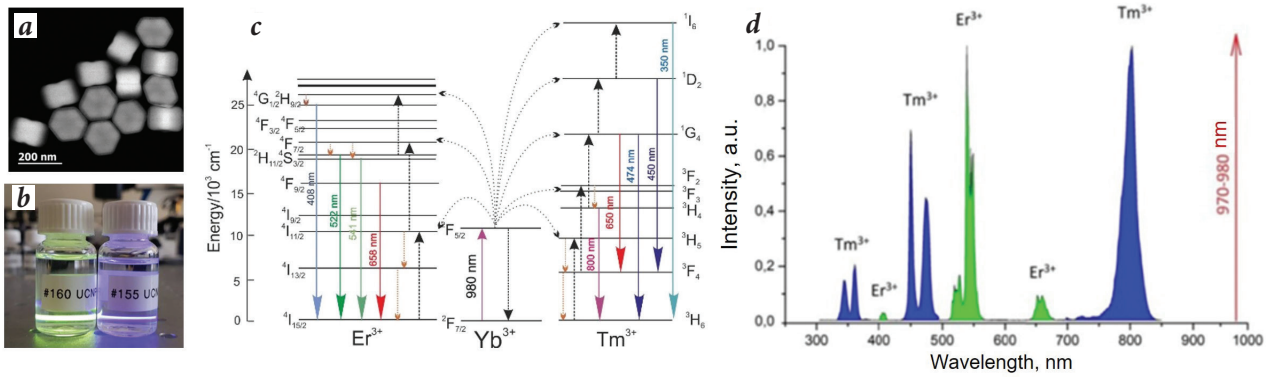


Рис. 1. a – ПЭМ-изображение апконвертирующих наночастиц (АНК), фотография дисперсии АНК в гексане; b – при прохождении лазерного излучения на длине волны 975 нм визуализируется фотолюминесценция наночастиц; c – схема энергетических уровней для пар сенсибилизатор/активатор Yb^{3+}–Er^{3+} и Yb^{3+}–Tm^{3+}, объясняющая механизм апконверсии; d – характерные спектры флуоресценции АНК $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} и $NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+} при возбуждении лазерным излучением на длине волны 970–980 нм.

типов бесконечно быстрым. По этой причине необходимы дополнительные исследования, позволяющие глубже понять механизм апконверсии.

В данной работе исследовали миграцию энергии в АНК β-$NaYF_4$:20%Yb^{3+}; 0.6%Tm^{3+} (*рис. 1b*), анализируя спектры и кинетику антистоксовой люминесценции при импульсном режиме возбуждения ИК-излучением с длиной волны 975 нм (длительность импульса от 50 мкс до 2 000 мкс). Была рассмотрена феноменологическая модель, при которой энергия, накопленная в системе при импульсном возбуждении, зависит от длительности импульса и от конечного состояния ионов тулия. После импульсного воздействия наиболее вероятным процессом в системе является безызлучательный транспорт энергии от ионов Yb^{3+} к Tm^{3+}, и в этот момент вероятность многофотонных процессов максимальна, поскольку каждый ион Tm^{3+} окружен множеством возбужденных ионов Yb^{3+}. При релаксации Tm^{3+} в основное состояние с испусканием фотона вокруг него создается локальный «минимум» в пространственном распределении накопленной наночастицей энергии (*рис. 2a*). Когда в окрестности иона Tm^{3+} количество возбужденных ионов Yb^{3+} становится недостаточным для испускания еще одного фотона, то в апконверсии начинают активно участвовать процессы миграции энергии между ионами Yb^{3+}, в результате которой возбуждение от удаленных ионов Yb^{3+} посредством кросс-релаксации достигает иона Tm^{3+}. Детали процессов, описывающих миграцию энергии в АНК, представлены нами в работе [13].

Экспериментальное подтверждение рассматриваемой модели было получено при измерении кинетики люминесценции на длинах волн, соответствующих различным переходам Tm^{3+}, требующим участия различного количества квантов ИК-света (n). Следует отметить, что сигнал люминесценции на длине волны 800 нм (n=2) нарастает сразу после импульсного воздействия, а для люминесценции на более коротких длинах волн характерна значительная задержка развития сигнала от начала импульса. При этом для процесса с большим числом квантов, например, n=5, задержка составляет τ_{delay}~250 мкс. Это время, которое необходимо системе для заселения высоковозбужденного состояния $^1I_6$ при данных условиях эксперимента. Пока система находится под действием лазерного излучения, возбуждение ионов Tm^{3+} происходит преимущественно за счет безызлучательного переноса энергии от ближайших Yb^{3+}. По окончании действия возбуждающего импульса реализуется представленный выше механизм миграции энергии.

В соответствии с предложенной моделью, минимальный временно́й интервал между окончанием импульса и достижением максимального сигнала (τ_{max}) должен наблюдаться в динамике перехода с наибольшим числом необходимых квантов возбуждения n. В случае АНЧ β-$NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+} таких переходов два: из состояния иона Tm^{3+} $^1I_6 \rightarrow {}^3H_6$ и $^1I_6 \rightarrow {}^3H_5$ (n=5). Затем максимума по-

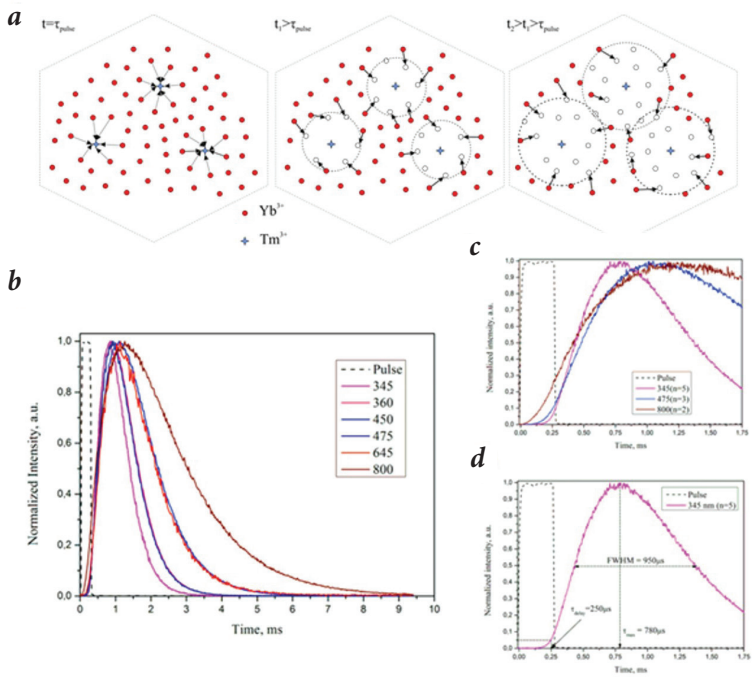


Рис. 2. *a – Схема миграции энергии в нанокристалле, демонстрирующая перераспределение энергии в окрестности ионов Tm^{3+} (обозначены синими звездочками) после окончания импульса возбуждения. В момент времени $t=\tau_{имп}$ (соответствует окончанию импульса возбуждения) все ионы Yb^{3+} находятся в возбужденном состоянии (обозначены красными кружками). В момент времени $t_1>\tau_{имп}$ происходит безызлучательный перенос энергии на Tm^{3+} от близлежащих Yb^{3+} (область обозначена пунктирной окружностью), создавая локальный минимум запасенной энергии (ионы Yb^{3+} в основном состоянии обозначены пустыми кружками). В момент времени $t_2>t_1>\tau_{имп}$: происходит активная миграция энергии между ионами Yb^{3+}, в результате которой возбуждение от удаленных Yb^{3+} посредством кросс-релаксации достигает иона Tm^{3+}. b – Временна́я динамика люминесценции основных переходов иона тулия при возбуждении импульсом с длительностью 300 мкс (сплошные кривые) и временной профиль возбуждающего импульса на длине волны 975 нм (пунктирная кривая); c – динамика люминесценции на длинах волн 345 нм, 475 нм и 800 нм с лучшим временны́м разрешением; d – основные параметры кинетики люминесценции на длине волны 345 нм (начало временно́й шкалы соответствует началу импульса возбуждения. τ_{delay} – временна́я задержка сигнала от начала возбуждающего импульса; τ_{max} – время достижения максимума сигнала флуоресценции; FWHM – ширина на полувысоте).*

следовательно достигают сигналы люминесценции, соответствующие переходам $^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ и $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ (n=4), а также $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ и $^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ (n=3). Экспериментальные данные хорошо согласуются с рассмотренной моделью, согласно которой после импульсного возбуждения основной механизм, отвечающий за динамику люминесценции, – это кросс-релаксация между ионами Yb^{3+}, которые сначала аккумулируют, а затем распределяют энергию по некоторой эффективной области в наночастице, достигающей при определенных условиях размеров самой наночастицы. Таким образом, показана особая роль миграции энергии между ионами иттербия, которые выполняют роль «аккумуляторов» энергии, способных перераспределять ее по всей наночастице. Эти результаты должны учитываться при теоретическом описании и моделировании процесса апконверсии в наночастицах.

Фотофизические процессы в одномерных апконвертирующих структурах

Большой интерес для решения задач нанотехнологии представляют одномерные наноструктуры [14]. В данной работе представлен подход к получению одномерной наноструктуры АНК путем контролируемой динамической нанотрансформации люминесцентной наночастицы в одномерную через образование частиц необычной архитектуры, напоминающей «медузу». Такая трансформация была реализована при воздействии лазерного излучения пикосекундной длительности на дисперсию наночастиц [15]. 1D-структуры получали при обработке АНК пикосекундным лазером (лазерная система TruMicro 5 250 (Trumpf GmbH, Германия), длительность импульса 7 пс, длина волны 1 030 нм, энергия импульса 200 мкДж, частота следования импульсов 200 кГц) через образование промежуточных структур: облучение в течение 1 мин приводило к формированию на поверхности АНК сферических нанокапель, в течение 5 мин – наноусов с типичным размером 5–10 нм в диаметре и длиной ~100 нм; в течение 10 мин – наноусов с диаметром 5–10 нм и длиной до 300 нм, образующие структуры, похожие на «медузу» (*рис. 3*). Увеличение длительности лазерной обработки до 30 мин приводило к разрушению структур типа «медуза» с превращением большей части наноусов в отдельные наностержни. Химический состав и кристаллическая структура наностержней были аналогичны исходным гексагональным АНК (пространственная группа P63/m).

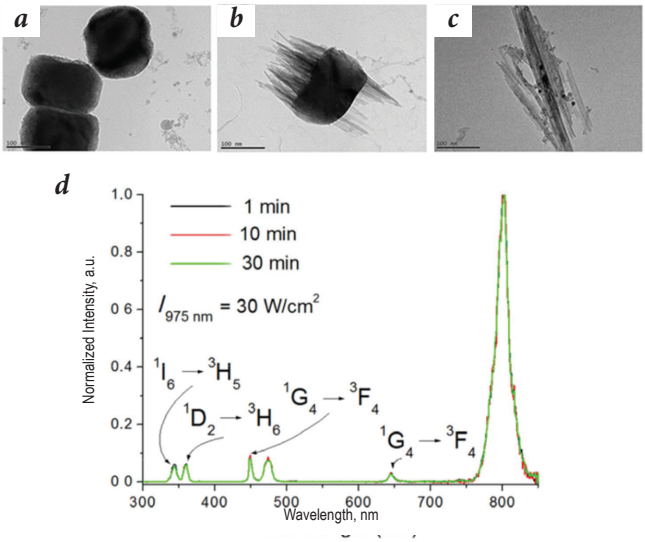


Рис. 3. *ПЭМ-изображение АНК после обработки пикосекундными лазерными импульсами. Время воздействия: 1 минута (a), 10 минут (b) и 30 минут (c). Спектры флуоресценции АНК получены при возбуждении непрерывным лазерным излучением (975 нм) с интенсивностью 30 Вт/см^2: 1 мин – 3D-наночастицы, 10 мин – «медузоподобные» наноструктуры, 30 мин – 1D-наночастицы (d).*

Кинетика люминесценции при импульсном возбуждении в одномерных апконвертирующих наночастицах по сравнению с трехмерными наночастицами также указывает на ключевую роль миграции энергии между ионами Yb^{3+} в процессе апконверсии. При непрерывном возбуждении спектр фотолюминесценции 1D-структур неотличим от наночастиц (*рис. 3d*), получаемых в процессе воздействия пикосекундных лазерных импульсов. Однако при импульсном возбуждении на длине волны 975 нм процесс миграции энергии приводит к существенным различиям в кинетике антистоксовой люминесценции. Кинетические закономерности изменения ФЛ наноструктур, полученные при импульсном возбуждении длительностью 1 мс и постоянной частоте следования 50 Гц возбуждающего излучения с длинной волны 975 нм, представлены на *рис. 4*. В случае 3D-структуры, как было показано в предыдущем параграфе, обнаруживается различное время задержки нарастания сигнала люминесценции для различных переходов Tm^{3+} и наблюдается временной сдвиг максимумов ФЛ с разными n (*рис. 4*). В случае одномерной структуры безызлучательный перенос энергии от Yb^{3+} к Tm^{3+} ограни-

чен одним направлением. Это приводит к сценарию, в котором уменьшается вероятность процесса апконверсии. В результате максимумы кинетики ФЛ различных линий ионов тулия смещаются к импульсу возбуждения по сравнению с 3D-наночастицами. «Медузоподобные» структуры характеризуются суперпозицией кинетики ФЛ для одномерных структур и наночастиц.

Исходя из положения атомов в кристаллической структуре β-$Na_{1.5}Y_{1.5}F_6$:Yb^{3+}, Tm^{3+}, можно рассчитать диаметр 1D-наноструктуры, в которой миграция энергии происходит строго в одном направлении. Катион редкоземельных элементов занимает смешанное положение Вайкоффа: 2*d* с катионом Na^+ в структуре. Минимальное расстояние между катионами редкоземельных элементов реализуется в направлении [0 001]. При диаметре наностержня ~3.6 нм и типичном уровне легирования в 20% количество ионов Yb^{3+} в слое составляет, в среднем, 1.8 вдоль направления [0 001]. Ионы Tm^{3+} находятся в каждом 18-м таком слое. Этот факт ограничивает миграцию энергии в базовой плоскости, поскольку сеть ионов сенсибилизатора реализуется только в направлении [0 001]. Следовательно, «истинная» одномерная апконвертирующая структура может быть сформирована при диаметре менее 4 нм, что и наблюдалось при перекристаллизации наночастиц с использованием пикосекундных лазерных импульсов.

Следует отметить, что полученные структуры АНК со сложной архитектурой имеют большой потенциал для их использования в биоприложениях. Например, наноструктуры, подобные «медузам», могут быть использованы для повышения эффективности при безызлучательной передаче энергии. Увеличение площади поверхности наноструктур обеспечивает большее количество доступных для передачи энергии ионов, что повышает эффективность передачи энергии возбуждения с наночастицы на молекулы акцептора. Кроме того, разработанная технология обработки наночастиц пи-

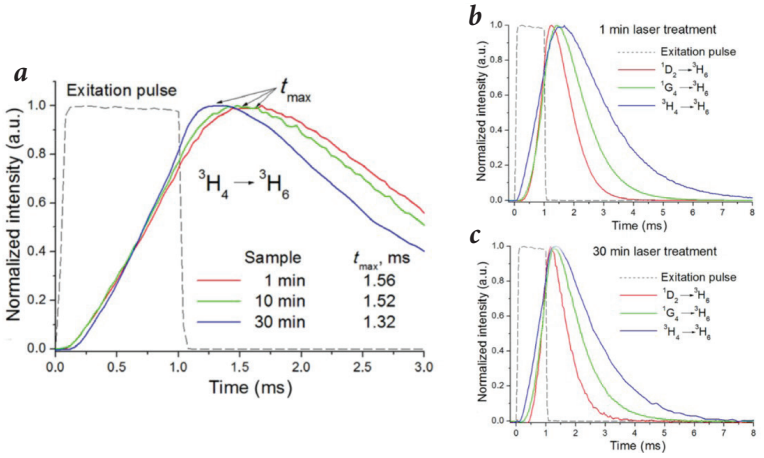


Рис. 4. Кинетика люминесценции на длине волны 800 нм, демонстрирующая существенные различия во временах нарастания и достижения максимума флуоресценции наноструктур (a). Временна́я зависимость люминесценции переходов Tm^{3+} (800 нм – синяя, 475 нм – зеленая, 360 нм – красная кривые) при импульсном возбуждении на 975 нм для 3D-наночастиц (b) и 1D-наночастиц (c). Длительность возбуждающего импульса составляет 1 мс (пунктир); 1 мин – 3D-наночастицы, 10 мин – «медузоподобные» наноструктуры, 30 мин – 1D-наночастицы. Все сигналы приведены к единице. Начало шкалы времени соответствует началу возбуждающего импульса.

косекундными лазерными импульсами позволяет получать биосовместимые коллоидно-стабильные водные дисперсии АНК без стадии модификации поверхности, которые могут найти приложения в качестве наноагентов для биовизуализации и терапии.

Перенос энергии в комплексе «апконвертирующий нанокристалл/флуорофор»

Нанокомплексы АНК/флуорофор, в которых реализуется безызлучательный перенос энергии (*рис. 5*), находят применение для решения различных задач [16, 17]. Проведенное исследование по изучению временно́й динамики фотолюминесценции АНК поставило вопрос о корректности использования фёрстеровского формализма (FRET) для оценки эффективности безызлучательного переноса энергии в таких системах. Известно, что эффективность FRET ε в паре донор-акцептор в зависимости от расстояния *r* описывается уравнением:

$$\varepsilon(r) = \frac{R_F^6}{r^6 + R_F^6}, \quad (1)$$

где R_F – это расстояние между донором и акцептором, при котором эффективность переноса энергии составляет 50% (так называемый фёрстеровский радиус). Доступные из эксперимента времена жизни донора τ_D, а также время жизни донора в присутствии акцептора τ_{DA}, обычно используются для определения эффективности процесса безызлучательного переноса энергии:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}. \quad (2)$$

В случае таких объектов, как молекулы, справедливость обеих формул не подлежит сомнению, а их совместное использование позволяет получать инфор-

мацию, например, о конформационных изменениях в структуре белков и ДНК молекул [18, 19]. В случае апконвертирующей наночастицы, представляющей динамическую систему, оба параметра, τ_{DA} и τ_D, являются зависимыми от процесса миграции энергии в наночастице, определяемой величиной τ_{migr}. При этом использование формулы (2) будет давать ошибки для оценки эффективности переноса в зависимости от спектра поглощения флуорофора, который возбуждается от перехода иона активатора в АНК с конкретным числом квантов возбуждения *n*. Иными словами, кинетика ФЛ акцептора в системе АНК/флуорофор (где наночастица выступает в роли донора энергии) должна определяться всеми процессами, влияющими на перенос энергии в системе (например, перенос энергии в системе АНК/ИК-краситель представлен на *рис. 5а*) [20]. Эти процессы включают девозбуждение легирующих ионов АНК за счет переноса энергии на флуорофор, а также миграцию энергии внутри наночастицы, непрерывно «подпитывающей» ионы-активаторы, которые играют роль доноров для флуорофора.

Фактически, процесс миграции энергии посредством кросс-релаксации в ионах Yb^{3+} в апконвертирующих наноструктурах приводит к тому, что импульс возбуждения ФЛ АНК на длине волны 975 нм как бы «затягивается», что приводит к неадекватной оценке времени жизни ионов Tm^{3+} или Er^{3+}. Этот эффект неизбежно будет приводить и к ошибочным измерениям эффективности безызлучательного резонансного переноса энергии при использовании фёрстеровского формализма, что было продемонстрировано на примере комплекса АНК/хлорин е6. Линия фотолюминесценции наночастиц $NaYF_4$:Yb^{3+}; Er^{3+} находится в окрестности длины волны 665 нм (Er^{3+} переход $^4F_{9/2}$ в основное состояние, *рис. 1b*) и попадает в полосу поглощения хлорина е6. Из спектров, представленных на *рис. 5b*, видно, что хлорин, находящийся в комплексе с АНК, возбуждается линиями антистоксовой ФЛ при накачке наночастиц лазером на длине волны 975 нм (широкая полоса ФЛ в окрестности 700 нм). Для оценки эффективности передачи энергии, исходя из фёрстеровского формализма, были произведены измерения времен жизни перехода Er^{3+} на длине волны 665 нм. При возбуждении лазерным импульсом с длительностью 500 мкс время жизни Er^{3+} составляло 650 мкс для АНК, и 600 мкс – для комплекса АНК/хлорин е6. Анализ экспоненциального распада проводился по уровню 0.5. Фёрстеровский формализм приводил к оценке эффективности безызлучательного переноса энергии от наночастицы на молекулу флуорофора – 8%.

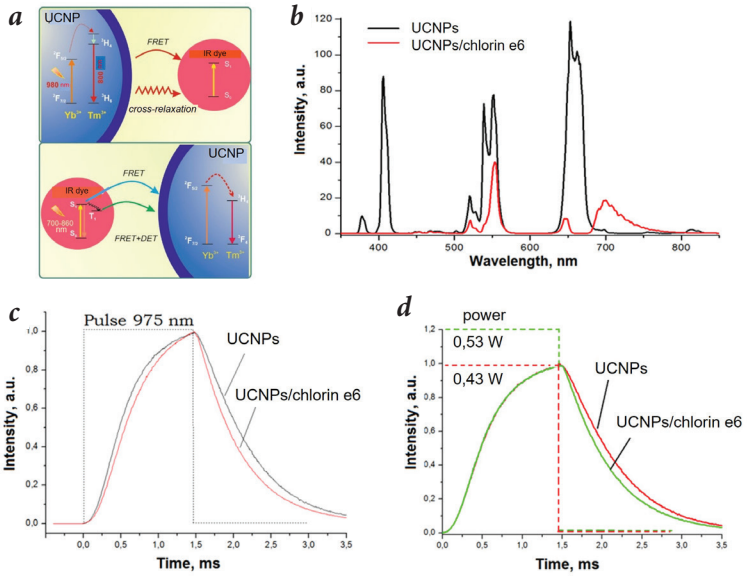


Рис. 5. *a – Схема передачи энергии от АКН к флуорофору и в обратном направлении на примере комплекса АНК/ИК-краситель; b – спектры фотолюминесценции АНК (черная кривая) и комплекса АНК/хлорин е6 (красная кривая); c – кинетика ФЛ перехода Er^{3+} на длине волны 665 нм в АНК и комплексе АНК/хлорин е6 при равной мощности возбуждающего импульса и d – при различной мощности возбуждающего импульса при прочих равных условиях. Пунктиром обозначен импульс возбуждения.*

Более интересным является исследование нанокомплексов в режиме насыщения, то есть когда выполняется супралинейная зависимость мощности излучения наночастиц от интенсивности возбуждения или $P_{em}=\sigma_{abs} I_{ex}^N$ при N=1 (где σ_{abs} – сечение поглощения, P_{em} – мощность излучения АНК, I_{ex} – интенсивность возбуждения с длиной волны 975 нм, N – количество поглощенных фотонов с длиной волны 975 нм). В этом случае на участке возбуждения, где происходит постоянная подкачка импульсом девозбужденных ионов Yb^{3+} (участок в импульсе возбуждения на *рис. 5c*), вклад миграции энергии в процесс апконверсии будет минимальным. При этом, поскольку в паре АНК/флуорофор появляется дополнительный канал оттока энергии (на флуорофор), можно зарегистрировать изменения на графике кинетики ФЛ соответствующего перехода Er^{3+}. Для оценки истинной эффективности безызлучательного переноса энергии можно использовать следующий подход. При сохранении длительности

возбуждающего импульса необходимо увеличивать его амплитуду до тех пор, пока не произойдет выравнивание кинетики ФЛ комплекса наночастица/флуорофор с кинетикой ФЛ АНК в отсутствии акцептора энергии. Причем выравнивание должно произойти в импульсе возбуждения, где вклад процесса миграции энергии минимален. В результате разница энергии в импульсе возбуждения, который необходим для выравнивания кинетики ФЛ, будет соответствовать энергии, которая необходима системе для компенсации безызлучательной передачи энергии на флуорофор.

На *рис. 5d* представлена кинетика ФЛ Er^{3+} перехода (λ=665 нм) в АНК и комплексе АНК/хлорин е6, когда для возбуждения комплекса использовали импульс с большей амплитудой. Средняя мощность лазерного излучения при возбуждении АНК составляла 0.43 Вт, а при возбуждении комплексов – 0.53 Вт. Увеличение энергии в импульсе на 20% привело к выравниванию кинетики ФЛ АНК и комплексов в импульсе возбуждения. Можно заключить, что истинная эффективность безызлучательной передачи энергии составляет ~20%, и превосходит значение эффективности, получаемой при анализе энергии распада переходов (8%).

Фотолюминесценция единичных апконвертирующих нанокристаллов

Разброс наночастиц по размерам, тушение флуоресценции на дефектах кристаллической структуры, коллективные эффекты, плохо контролируемая концентрация красителей на поверхности существенно затрудняют анализ кинетики фотолюминесценции гибридных органо-неорганических наноструктур и, как следствие, препятствуют пониманию физических процессов, протекающих в отдельных АНК. Для детального изучения таких наноструктур необходимы исследования фотолюминесцентных свойств одиночных АНК. Для получения спектров флуоресценции единичных АНК и их кластеров использовалась уникальная научная установка «Система зондово-оптической 3D корреляционной микроскопии» (http://ckp-rf.ru/usu/486825/), входящая в состав оборудования ЦКП ИБХ РАН [21]. Измерительная процедура, реализуемая на установке, сводится к следующему: агрегатное состояние наночастиц определяется методом атомно-силовой микроскопии (АСМ); по полученным изображениям, используя данные СЭМ, делается заключение, является ли обнаруженный в АСМ объект единичным или кластером из наночастиц; далее методом конфокальной микроспектроскопии получают спектры флуоресценции от каждого типа объектов. Таким образом, в основе установки лежит идея объединения конфокальной и атомно-силовой микроскопии, включающая в себя две независимые системы – конфокальную систему регистрации вторичного излучения (флуоресценция) и конфокальную систему регистрации отраженного лазерного излучения. Обе системы объединены единой сканирующей шестиканальной системой управления пьезоактюаторами, которые могут работать как вместе, так и независимо.

В ходе эксперимента АНК $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} наносили на стеклянные подложки и исследовали с помощью установки наноспектрофотометрии. С использованием АСМ были идентифицированы одиночные наночастицы (зона 1) и их агломераты (зона 2) (*рис. 6*). Совмещение АСМ с конфокальным люминесцентным микроскопом позволило зарегистрировать спектр фотолюминесценции от одиночной АНК (*рис. 6b*) и их

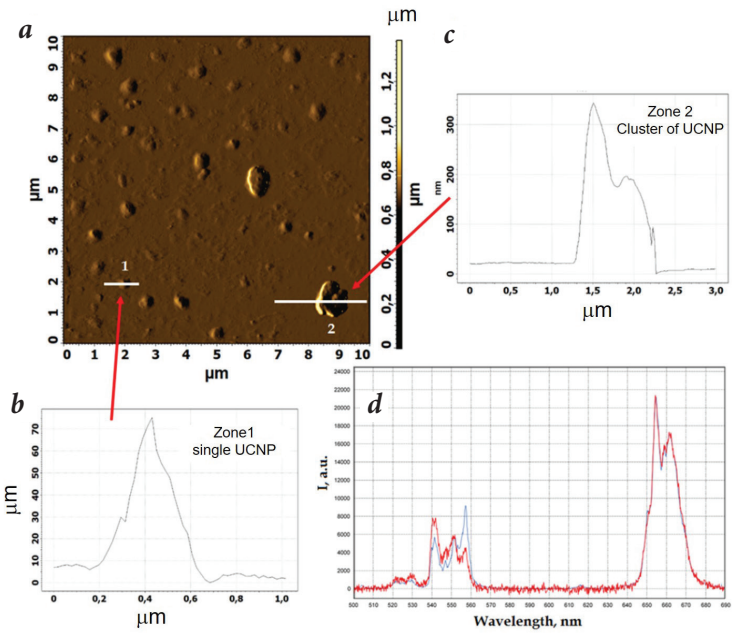


Рис. 6. АСМ-изображение наночастиц $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} и их агломератов, нанесенных на стеклянную подложку (a), профили соответствующих участков анализа (b, c) и их нормированные спектры фотолюминесценции при возбуждении излучением на длине волны 975 нм (d). Красная кривая – зона 1, время накопления сигнала 100 с. Синяя кривая – зона 2, время накопления сигнала 0.1 с. Спектр кластера умножен на коэффициент 0.55 для нормировки по пику 654 нм.

агломерата (*рис. 6c*). Видно, что спектры фотолюминесценции различаются в окрестности полосы на длине волны 550 нм (*рис. 6d*) и различия закономерно повторялись при изменении областей анализа. Это различие, по нашему мнению, связано с взаимодействиями отдельных наночастиц в составе агломерата или ближнепольным взаимодействием, что, вероятно, отражается как на процессе миграции энергии, так и заселенности состояний ионов Er^{3+}.

Фототермические свойства апконвертирующих нанокристаллов

Наночастицы имеют большой потенциал для их использования в качестве агентов для фототермической терапии (ФТТ). При поглощении света они могут являться источниками тепла на наноуровне, что может приводить к гибели опухолевых клеток при незначительных побочных эффектах для нормальной ткани, по сравнению с использованием ультразвуковых и микроволновых методов нагрева биотканей. Как правило, локальный перегрев биотканей достигается за счет использования материалов с большим сечением поглощения света [22]. В литературе представлены исследования по использованию в ФТТ композитных АНЧ с углеродом [23], золотом и железом [24], графеном, кремнием [25]. Наши исследования продемонстрировали возможность использовать АНК, поглощающие свет в ближней ИК-области спектра, для локального перегрева биоткани без вспомогательных компонентов, например, наночастиц металлов, или создания специальных покрытий на поверхности для усиления коэффициента поглощения.

Перегрев биотканей способен вызвать несколько эффектов, которые приводят к гибели клеток путем некроза или апоптоза [26]. Белки теплового шока (HSP (англ.) – heat shock protein) – это класс функционально сходных белков, играющих важную роль в фолдинге и внутриклеточном транспорте белков, экспрессия

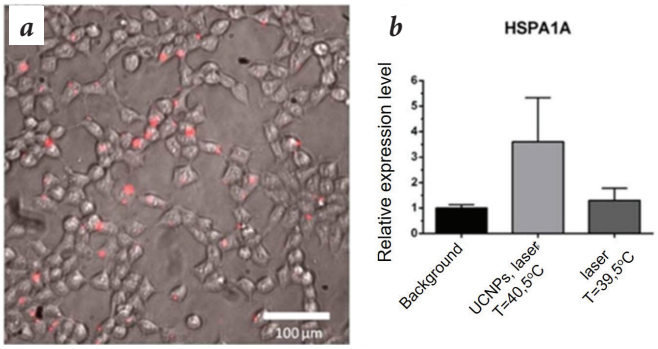


Рис. 7. *a – Накопление АНК (красные точки) в клетках A375; b – экспрессия HSPA1A в клетках меланомы человека A375, количественный анализ ПЦР: фоновый образец (без АНК, без облучения), образец (0.1 мг/мл АНК, облучение 975 нм), контрольный образец (без АНК, облучение 975 нм).*

которых усиливается при повышении температуры. Эти белки являются ключевыми детерминантами выживания клеток в стрессовых условиях [27], в частности, в процессе апоптоза [28].

В ходе работы оценили экспрессию белка семейства HSP70 в качестве маркера клеточного ответа на перегрев, вызванный фотоактивацией АНК (*рис. 7a*). Для этого клетки инкубировали с АНК в течение 30 минут, затем облучали лазером с длиной волны 975 нм до достижения критической температуры для экспрессии HSP. Температура в ходе эксперимента достигала 40.5±0.1 °C, что ниже 41–42 °C, необходимых для индукции HSP, однако относительный уровень экспрессии гена HSPA1A (семейство HSP70) был примерно в 3.5 раза выше по сравнению с контрольным образцом, который не облучали при прочих равных условиях (*рис. 7b*). При этом не было значительного увеличения экспрессии гена HSPA1A для клеток, не инкубированных с АНК и нагретых при тех же настройках лазера до температуры 39.5±0.3 °C. Поскольку этот эффект можно объяснить незначительной разницей температур между образцами без и с АНК, был проведен дополнительный эксперимент, в котором оба образца нагревали лазерным излучением с различными параметрами до равной температуры 40.6±0.5 °C. Найдено, что участие АНК увеличивает экспрессию HSPA1A примерно в 4.5 раза по сравнению с фоновым образцом и негативным контролем. Это можно объяснить локализованным характером нагрева, связанным с АНК, то есть локальная температура в окрестности наночастиц может быть значительно выше измеряемой температуры окружающей среды [29].

Для объяснения экспериментальных результатов были выполнены оценки сечения поглощения перехода $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ для ионов Yb^{3+} в АНК. Это значение составило $\sigma_{abs}=2\cdot10^{-19}$ см^2. В настоящее время в качестве эталона для АНК принято использовать относительно низкое значение сечения поглощения перехода Yb^{3+}, равное $2\cdot10^{-20}$ см^2. Это зна-

чение для перехода $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ ионов Yb^{3+} было измерено на длине волны 980 нм в матрице из германосиликатного стекла [30] и оно, очевидно, не учитывало симметрию кристаллической матрицы. Как известно, σ_{abs} может изменяться в зависимости от типа кристаллической матрицы, что связано со штарковским расщеплением уровней. Например, сечение поглощения ионов Nd^{3+}, которые также используются в качестве сенсибилизаторов в АНК, может изменяться на три порядка в зависимости от кристаллической матрицы [31]. Фторидные кристаллы с низкой симметрией $LiLnF_4$ и $BaLn_2F_8$ увеличивают сечение поглощения на два порядка по сравнению с оксидными матрицами с кубической симметрией [32, 33]. Вопрос о сечении поглощения легирующих ионов в нанокристаллах, вероятно, еще более сложен, поскольку симметрия кристалла на наноразмерном уровне может быть нарушена из-за геометрических факторов. Таким образом, значение сечения поглощения иона Yb^{3+} на сегодняшний день является открытым вопросом и требует детального анализа, поскольку прямые измерения с использованием интегрирующей сферы показывают, что сечение поглощения Yb^{3+} в матрице β-$NaYF_4$ относительно велико.

Заключение

В работе представлены подходы для изучения процессов миграции энергии в АНК и нанокомплексах, что позволит глубже разобраться в фотофизических процессах, понимание которых необходимо для повышения квантовой эффективности АНК. Предложена феноменологическая модель, описывающая процесс миграции энергии в АНК, где ионы Yb^{3+} выполняют роль «аккумуляторов» энергии, перераспределяя запасенное возбуждение по всей наночастице посредством кросс-релаксации. Установлено, что значительная временна́я задержка в достижении максимумов ФЛ соответствует различным переходам иона Tm^{3+} в ИК-, видимой и УФ-областях спектра. Продемонстрировано, что воздействие излучения пикосекундной лазерной длительности приводит к контролируемой динамической нанотрансформации трехмерной люминесцентной структуры в одномерную через образование частиц необычной архитектуры, напоминающей «медузу». В случае одномерной структуры безызлучательный перенос энергии сенсибилизатора к активатору ограничен одним направлением, что уменьшает вероятность процесса апконверсии и приводит к сдвигу максимумов кинетики ФЛ различных линий ближе к импульсу возбуждения в сравнении с наночастицами. Лазерная обработка ультракороткими импульсами может рассматриваться как технология нового поколения, позволяющая синтезировать АНК с предсказуемой морфологией, кристаллической структурой и функциональностью. Предложен подход, позволяющий проводить оценку эффективности безызлучательной передачи энергии в комплексе АНК/флуорофор. Показано, что фёрстеровский формализм для подобных систем не отражает в полной мере картину происходящих явлений, поскольку не учитывает вклад миграции энергии между ионами сенсибилизатора. Разработан подход для оценки флуоресцентных свойств индивидуальных и кластеров АНК методом наноспектрофотометрии. Показано, что АНК имеют большие перспективы для применения в фототермической терапии, поскольку при определенных условиях они могут приводить к локальному нагреванию биоткани благодаря поглощению света из ближней ИК-области спектра.

Перспективы развития тематики

АНК являются универсальной платформой для создания многофункциональных контрастных агентов в передовых биомедицинских технологиях. Уникальные оптические свойства – отсутствие фотомерцания, фотообесцвечивания, фоновой флуоресценции; минимальное фотоповреждение биотканей; низкая токсичность; большой антистоксовский сдвиг и глубина проникновения возбуждающего света; значительное отношение сигнал/шум – позволяют получать высококонтрастные изображения, что определяет их широкое применение в *in vitro* и *in vivo* исследованиях. Возможность варьирования состава и структуры матрицы, композиции легирующих ионов редкоземельных элементов и поверхностная функционализация лежат в основе молекулярного дизайна мультимодальных АНК, сочетающих в одном типе наночастиц свойства биозондов для оптической визуализации, магнитно-резонансной, компьютерной или позитронно-эмиссионной томографии.

Практическое применение АНК ставит вопрос улучшения их оптических свойств, контроля формы, узкого распределения по заданным размерам, свойств поверхности, а также требует разработки новых подходов

для создания тераностических агентов, применимых как для диагностики, так и для терапии.

В частности, АНК с размером меньше 60 нм, который является оптимальным для накопления и визуализации опухоли, обладают относительно слабым сигналом флуоресценции при низкой интенсивности возбуждения (10^{-2}–10^{-1} Вт/см^2). Это связано с низким квантовым выходом и процессами дезактивации на поверхности АНК. Решение этих проблем требует оптимизации состава и структуры наночастиц, формирование структуры ядро/оболочка, организации процесса безызлучательной передачи энергии с участием красителей, плазмонных наночастиц, квантовых точек или других компонентов с большим сечением поглощения. Несмотря на интенсивные исследования в этой области, существует необходимость теоретической и экспериментальной работы для понимания пространственного распределение легирующих компонентов, определения их оптимальной концентрации на уровне отдельных частиц и дальнейшего углубленного изучения механизмов миграции энергии в АНК. Стандартная длина волны возбуждения АНК (975 нм) не является оптимальной, поскольку попадает в область поглощения воды, что может привести к перегреву и повреждению биологических тканей. Поскольку нелинейный характер процесса апконверсии требует относительно высокой интенсивности возбуждающего излучения в глубине биоткани, то замена длины волны возбуждения на ~800 нм позволит значительно минимизировать проблему перегрева. В окрестности длины волны 800 нм поглощение воды более чем в три раза ниже, чем при 980 нм. Оптимизировать длину волны возбуждения можно, используя в качестве сенсибилизатора ион Nd^{3+}, который обеспечивает протекание процесса апконверсии при длине волны возбуждения 795 нм и позволяет детектировать флуоресценцию на большей глубине биоткани.

Мультимодальные АНК по сравнению с одномодальными могут предоставить больше информации, тем самым повышая точность диагностики. Однако при получении мультимодальных наночастиц существуют проблемы, связанные с поддержанием коллоидной стабильности, специфичности целевой доставки, биосовместимости и токсичности. Сочетание различных модальностей в одной наночастице обычно требует сложной синтетической процедуры и построения гетерогенной структуры, которая может содержать ионы красителя, радиоактивные элементы, наночастицы металлов или их оксидов, биологически активные молекулы и др., что очень сложно контролировать. Кроме того, сложность разработки мультимодальных АНК связана в некоторых случаях с ограниченной контрастностью, определяемой возможностью использовать только фиксированную концентрацию компонента, несущего дополнительную модальность.

АНК являются многообещающими агентами для решения задач тераностики, поэтому их требуется тщательно охарактеризовать с точки зрения системной токсичности, времени и пути выведения из организма, а также долгосрочных последствий их присутствия. Многочисленные биомедицинские исследования продемонстрировали их краткосрочную безопасность *in vitro* и *in vivo*. Однако их хронические токсические эффекты, потенциальное накопление в органах и их выведение из организма относятся к неизученной области. Кроме того, взаимодействие АНК с иммунной системой, влияние на репродуктивную функцию и следующее поколение требуют дальнейших исследований. Таким образом, по-прежнему необходимы систематические исследования, подтверждающие безопасность АНК для их внедрения в клиническую практику.

Основная часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-20 064); авторы также выражают благодарность программе «Приоритет-2030», проводимой под руководством молодых перспективных исследователей (лаборатория «Лазерные технологии для биомедицинских технологий» МПГУ).

Литература

1. ***L. Cheng, C. Wang, Z. Liu***
Nanoscale, 2013, **5**(1)**,** 23.
DOI: 10.1039/c2nr32311g.
2. ***D. Yang, P. Ma, Z. Hou, Z. Cheng, C. Li, J. Lin***
Chem. Soc. Rev., 2015, **44**(6), 1416.
DOI: 10.1039/C4CS00155A.
3. ***E.V. Khaydukov, V.A. Semchishen, V.N. Seminogov, V.I. Sokolov, A.P. Popov, A.V. Bykov, A.V. Nechaev, A.S. Akhmanov, V.Y. Panchenko, A.V. Zvyagin***
Laser Phys. Lett., 2014, **11,** 095602. DOI:10.1088/1612-2011/11/9/095602.
4. ***J. Shan, Y. Ju***
Nanotechnology, 2009, **20**(27), 275603.
DOI: 10.1088/0957-4484/20/27/275603.
5. ***A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys***
Nanoscale, 2016, **8**(27) 13099. DOI: 10.1039/c5nr08477f.
6. ***A.N. Generalova, B.N. Chichkov, E.V. Khaydukov***
Adv. Colloid Interface Sci., 2017, **245**, 1. DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.006.
7. ***C.T. Xu, Q. Zhan, H. Liu, G. Somesfalean, J. Qian, S. He, S. Andersson-Engels***
Laser Photon., 2013, **7**(5), 663. DOI: 10.1002/lpor.201200052.
8. ***M. Haase, H. Schäfer***
Angew. Chemie Int. Ed., 2011, **50**(26), 5808. DOI: 10.1002/anie.201005159.
9. ***D.T. Klier, M.U. Kumke***
J. Mater. Chem. C, 2015, **3**(42), 11228. DOI: 10.1039/c5tc02218e.
10. ***А.И. Бурштейн***
ЖЭТФ, 1972, **62**(5), 1695.
11. ***J.G. Solé, L. Bausá, D. Jaque***
An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, UK, Chichester, Wiley, 2005, 304 pp.
12. ***P. Villanueva-Delgado, K.W. Krämer, R. Valiente***
J. Phys. Chem. C, 2015, **119**(41), 23648. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06770.
13. ***S. Alyatkin, I. Asharchuk, K. Khaydukov, A. Nechaev, O. Lebedev, Y. Vainer, V. Semchishen, E. Khaydukov***
Nanotechnology, 2017, **28**(3), 035401.
DOI: 10.1088/1361-6528/28/3/035401.
14. ***A.N. Generalova, V.A. Oleinikov, E.V. Khaydukov***
Adv. Colloid Interface Sci., 2021, **297,** 102543.
DOI: 10.1016/j.cis.2021.102543.
15. ***L. Sajti, D.N. Karimov, V.V. Rocheva, N.A. Arkharova, K.V. Khaydukov, O.I. Lebedev, A.E. Voloshin, A.N. Generalova, B.N. Chichkov, E.V. Khaydukov***
Nano Res., 2021, **14,** 1141. DOI: 10.1007/s12274-020-3163-4.
16. ***S. Lu, J. Ke, X. Li, D. Tu, X. Chen***
Aggregate, 2021, **2**, e137. DOI: 10.1002/agt2.137.
17. ***X. Zou, M. Xu, W. Yuan, Q. Wang, Y. Shi, W. Feng, F. Li***
Chem. Commun., 2016, **52**(91), 13389. DOI: 10.1039/C6CC07180E.
18. ***A.K. Woźniak, G.F. Schröder, H. Grubmüller, C.A.M. Seidel, F. Oesterhelt***
Proc. Natl. Acad. Sci., 2008, **105**(47), 18337. DOI: 10.1073pnas.0800977105.
19. ***T. Heyduk***
Curr. Opin. Biotechnol., 2002, **13**(4), 292.
DOI: 10.1016/s0958-1669(02)00332-4.
20. ***C. Du, H. Wang, F. Yang, P.C. Hammel***
Phys. Rev. B, 2014, **90**(14), 140407. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.140407.
21. ***K.E. Mochalov, A.E. Efimov, A. Bobrovsky, I.I. Agapov, A.A. Chistyakov, V.A. Oleinikov, A. Sukhanova, I. Nabiev***
ACS Nano, 2013, **7**(10), 8953. DOI: 10.1021/nn403448p.
22. ***A. Jordan, P. Wust, H. Fähling, W. John, A. Hinz, R. Felix***
Int. J. Hyperth., 2009, **25**(7), 499. DOI: 10.3109/02656730903287790.
23. ***X. Zhu, W. Feng, J. Chang, Y-W. Tan, J. Li, M. Chen, Y. Sun, F. Li***
Nat. Commun., 2016, **7,** 10437. DOI: 10.1038/ncomms10437.
24. ***L. Cheng, K. Yang, Y. Li, J. Chen, C. Wang, M. Shao, S-T. Lee, Z. Liu***
Angew. Chemie Int. Ed., 2011, **50**(32), 7385. DOI: 10.1002/anie.201101447.
25. ***A. Gulzar, J. Xu, D. Yang, L. Xu, F. He, S. Gai, P. Yang***
Dalt. Trans., 2018, **47**(11), 3931. DOI: 10.1039/c7dt04141a.
26. ***J.R. Melamed, R.S. Edelstein, E.S. Day***
ACS Nano, 2015, **9**(1), 6.
DOI: 10.1021/acsnano.5b00021.
27. ***J. Wu, T. Liu, Z. Rios, Q. Mei, X. Lin, S. Cao***
Trends Pharmacol. Sci. 2017, **38**(3), 226. DOI: 10.1016/j.tips.2016.11.009.
28. ***D. Lanneau, M. Brunet, E. Frisan, E. Solary, M. Fontenay, C. Garrido***
J. Cell. Mol. Med,. 2008, **12**(3), 743. DOI: 10.1111/j.1582-4934.2008.00273.x.
29. ***I.V. Krylov, R.A. Akasov, V.V. Rocheva, N.V. Sholina, D.A. Khochenkov, A.V.Nechaev, N.V. Melnikova, A.A. Dmitriev, A.V. Ivanov, A.N. Generalova, E.V. Khaydukov***
Front. Chem., 2020, **8,** 895. DOI: 10.3389/fchem.2020.00295.
30. ***R. Paschotta, J. Nilsson, A.C. Tropper, D.C. Hanna***
IEEE J. Quantum Electron., 1997, **33**(7), 1049. DOI: 10.1109/3.594865.
31. ***A.A. Kaminskii, N.R. Agamalyan, G.A. Deniseneo, S.E. Sarkisov, P.P. Fedorov***
Phys. Stat. So. (a), 1982, **70**(2), 397. DOI: 10.1002/pssa.2210700206.
32. ***L. Esterowitz, F.J. Bartoli, R.E. Allen***
J. Lumin., 1979, **21**(1), 1. DOI: 10.1016/0022-2313(79)90030-9.
33. ***A.A.S. da Gama, G.F. de Sá, P. Porcher, P. Caro***
J. Chem. Phys., 1981, **75**(6), 2583. DOI: 10.1063/1.442410.

English

Energy Migration in Upconversion Nanocrystals*

Alla N. Generalova
Shemyakin & Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, RAS
16/10 Miklukho-Maklaya Str., Moscow, 117997, Russia
angeneralova@gmail.com

Roman A. Akasov
Federal Scientific Research Center «Crystallography and Photonics», RAS
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
roman.akasov@gmail.com

Polina A. Demina
Federal Scientific Research Center «Crystallography and Photonics», RAS
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
Polidemina1207@yandex.ru

Kirill V. Khaydukov
Federal Scientific Research Center «Crystallography and Photonics», RAS
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
haidukov_11@mail.ru

Valeriia I. Kuzyaeva
Federal Scientific Research Center «Crystallography and Photonics», RAS
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
kuzyaeva.valeriya@mail.ru

Daria O. Solovyeva
Shemyakin & Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, RAS
16/10 Miklukho-Maklaya Str., Moscow, 117997, Russia
d.solovieva@mail.ru

Konstantin E. Mochalov
Shemyakin & Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, RAS
16/10 Miklukho-Maklaya Str., Moscow, 117997, Russia
mochalov@mail.ru

Vladimir A. Semchishen
Federal Scientific Research Center «Crystallography and Photonics», RAS
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
Sem_47@mail.ru

Evgeny V. Khaydukov
Federal Scientific Research Center «Crystallography and Photonics», RAS
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
khaydukov@mail.ru

Abstract

The processes of energy migration in upconvertion nanocrystals (UCNPs) governing the quantum efficiency under pulse excitation at 975 nm, which is a decisive factor for the widespread use of UCNPs, have been studied. The treatment by picosecond laser radiation leads to a controlled nanotransformation of a three-dimensional luminescent structure into a one-dimensional one through the formation of particles with a structure resembling a "medusa". The upconversion process in the one-dimensional structure occurs due to the energy migration between Yb^{3+}, as in the case of nanoparticles. An approach is proposed for evaluating the efficiency of nonradiative energy transfer in a complex of UCNPs with a fluorophore. It takes into account the contribution of energy migration between sensitizer ions. The use of UCNPs in photothermal therapy is shown to be promising due to the large absorption cross section of the Yb^{3+} sensitizer. The cellular response to hyperthermia involving UCNPs is demonstrated by measuring heat shock protein expression.

Keywords: upconversion nanocrystals, photoluminescence, upconversion, nonradiative energy transfer, one-dimensional structures, photothermal therapy.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-20064).*

Images & Tables

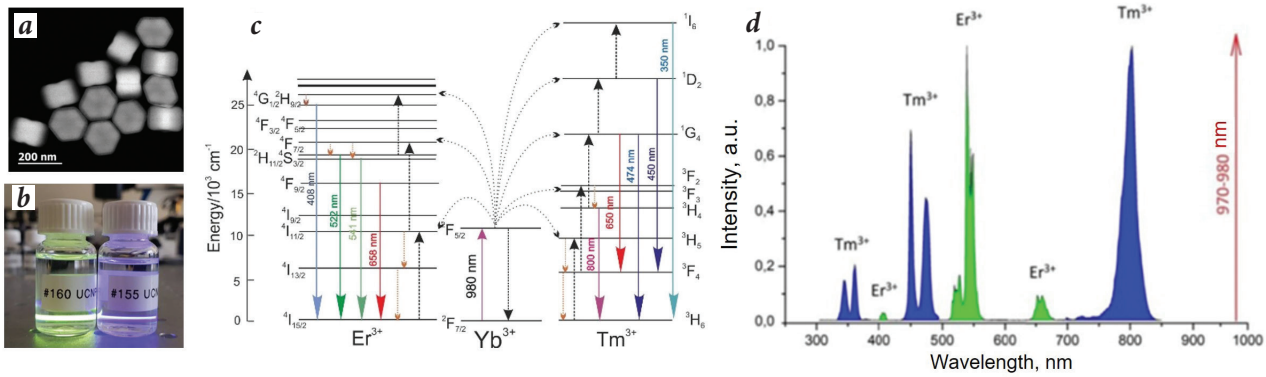


Fig. 1. a – TEM image of upconversion nanoparticles (UCNPs); b – photograph of UCNP dispersion in hexane, the photoluminescence of UCNPs is visualized in laser beam at a wavelength of 975 nm; c – energy level diagram for the Yb^{3+}–Er^{3+} and Yb^{3+}–Tm^{3+} sensitizer/activator pairs exhibiting the upconversion mechanism; d – characteristic fluorescence spectra of $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} and $NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+} UCNPs upon excitation by laser radiation at a wavelength of 970–980 nm.

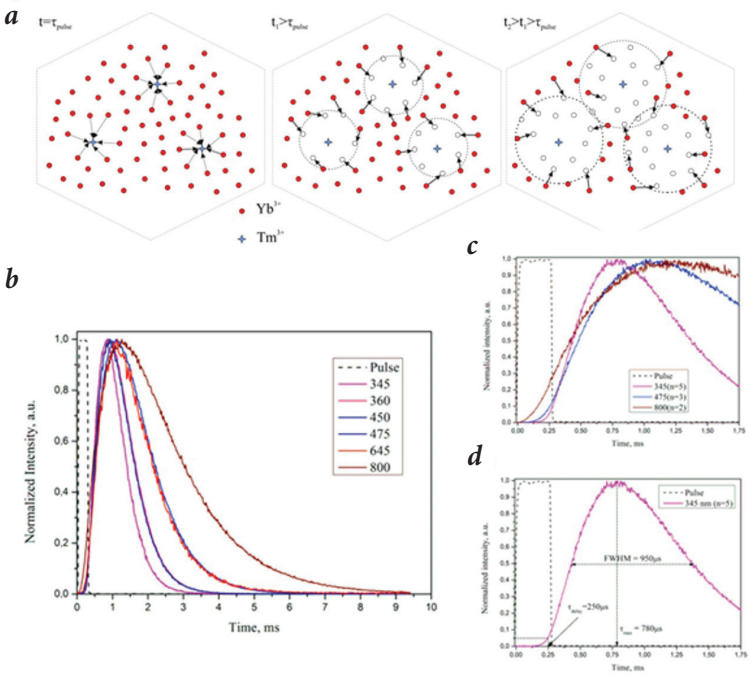


Fig. 2. a – Scheme of energy migration in a nanocrystal, demonstrating the redistribution of energy in the vicinity of Tm^{3+} (indicated by blue asterisks) after the excitation pulse action. At the time $t=\tau_{pulse}$ (corresponding to the end of excitation pulse) all Yb^{3+} are in an excited state (indicated by red circles). At the time $t_1>\tau_{pulse}$, a nonradiative energy transfer to Tm^{3+} from nearby Yb^{3+} occurs (the area is indicated by a dotted circle), creating a local minimum of the stored energy (Yb^{3+} in the ground state are indicated by empty circles). At time $t_2>t_1>\tau_{pulse}$, there is an active energy migration between Yb^{3+}, as a result of which excitation from distant Yb^{3+} reaches Tm^{3+} through cross-relaxation. b – Luminescence time dynamics of the thulium ion main transitions at the excitation by a pulse with a duration of 300 μs (solid curves) and the time profile of the exciting pulse at a 975 nm wavelength (dashed curve); c – luminescence dynamics at 345 nm, 475 nm, and 800 nm with better temporal resolution to demonstrate significant differences in rise times and peak signals; d – basic parameters of luminescence kinetics at a 345 nm wavelength (the beginning of the time scale corresponds to the beginning of the excitation pulse; τ_{delay} – the time delay of the signal from the beginning of the excitation pulse; τ_{max} – the time to reach the maximum of the fluorescence signal; FWHM – width at half height).

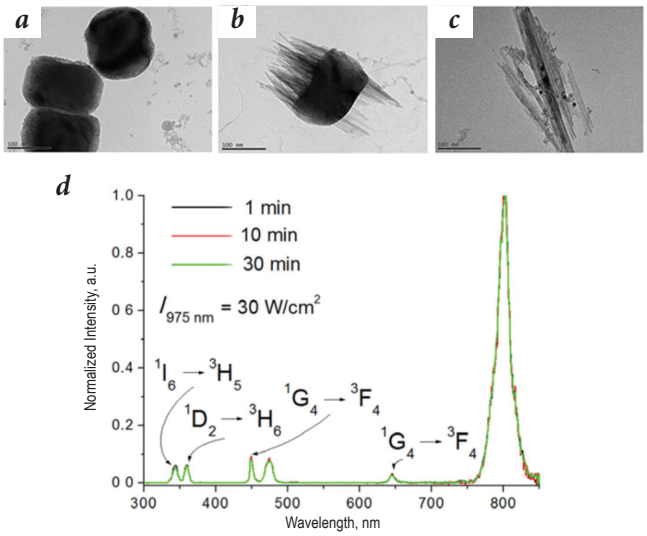


Fig. 3. TEM image of UCNPs after processing with picosecond laser pulses. Exposure time: 1 (a), 10 (b) and 30 (c) minutes. Fluorescence spectra of UCNPs obtained upon excitation by continuous laser radiation (975 nm) with an intensity of 30 W/cm²; 1 min – 3D nanoparticles, 10 min – "jellyfish-like" nanostructures, 30 min – 1D nanoparticles (d).

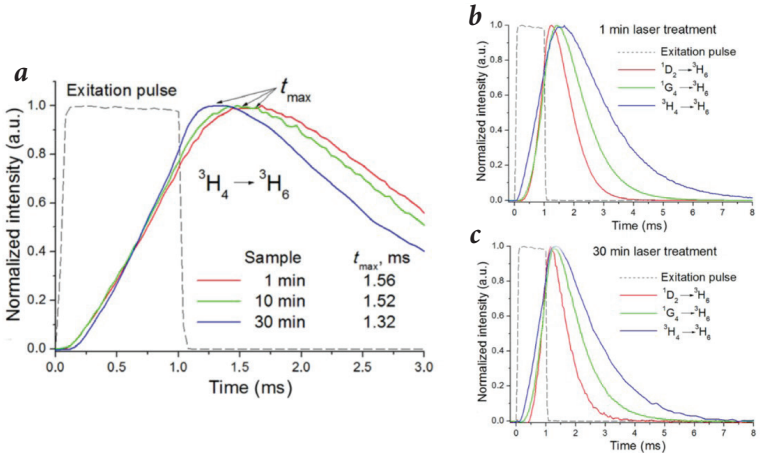


Fig. 4. Kinetics of luminescence (800 nm), demonstrating significant differences in the rise and peak times of nanostructure fluorescence (a). Time dependence of the luminescence of Tm^{3+} transitions (800 nm – blue, 475 nm – green, 360 nm – red curves) upon pulsed excitation at 975 nm for 3D nanoparticles (b) and 1D nanoparticles (c). The duration of the excitation pulse is 1 ms (dotted line); 1 min – 3D nanoparticles, 10 min – "jellyfish-like" nanostructures, 30 min – 1D nanoparticles. All signals are normalized. The beginning of the time scale corresponds to the beginning of the excitation pulse.

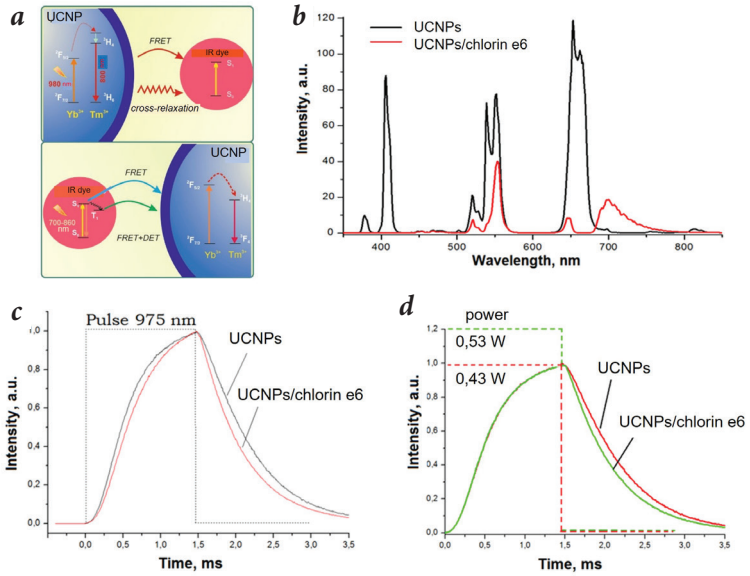


Fig. 5. a – Scheme of energy transfer from UCNPs to fluorophore and in the opposite direction using the UCNP/IR dye complex as an example; b – photoluminescence spectra of UCNPs (black curve) and UCNP/chlorine e6 complex (red curve); c – photoluminescence kinetics of the Er^{3+} transition at a wavelength of 665 nm in the UCNP/chlorin e6 complex at the equal excitation pulse power and d – at different excitation pulse power, all other conditions were identical. The dotted line indicates the excitation pulse.

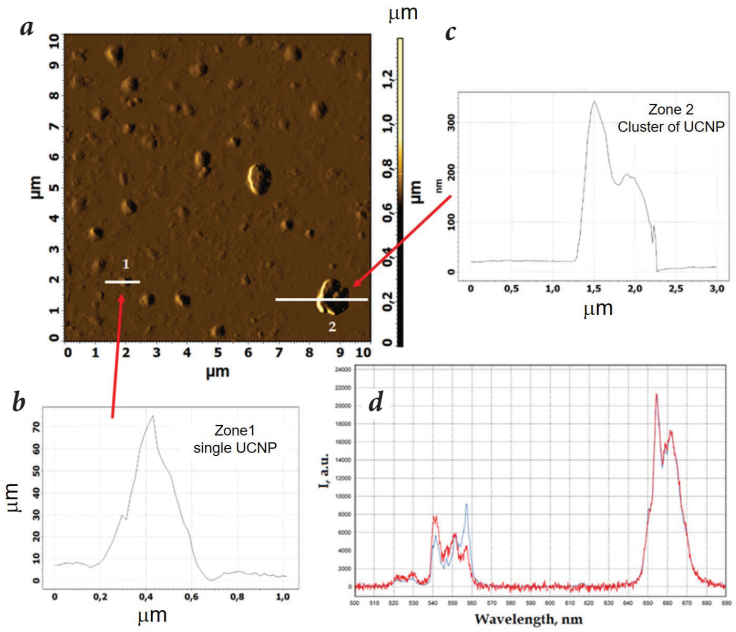


Fig. 6. AFM image of $NaYF_4:Yb^{3+}$, Er^{3+} nanoparticles and their agglomerates deposited on a glass substrate (a), profiles of the corresponding analysis sections (b, c) and their normalized photoluminescence spectra upon excitation by radiation at a wavelength of 975 nm (d). Red curve – zone 1, signal accumulation time 100 s. Blue curve – zone 2, signal accumulation time 0.1 s. The cluster spectrum is multiplied by a factor of 0.55 to normalize to the 654 nm peak.

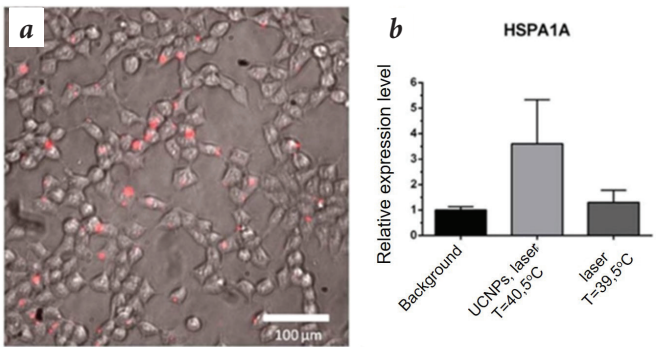


Fig. 7. a – Accumulation of UCNPs (red dots) in A375 human melanoma cell line; b – expression of HSPA1A in A375 cell line, quantitative PCR analysis: background sample (no UCNPs, no irradiation), sample (0.1 mg/mL UCNPs, irradiation 975 nm), control sample (no UCNPs, irradiation 975 nm).

References

1. ***L. Cheng, C. Wang, Z. Liu***
Nanoscale, 2013, **5**(1)**,** 23. DOI: 10.1039/c2nr32311g.
2. ***D. Yang, P. Ma, Z. Hou, Z. Cheng, C. Li, J. Lin***
Chem. Soc. Rev., 2015, **44**(6), 1416. DOI: 10.1039/C4CS00155A.
3. ***E.V. Khaydukov, V.A. Semchishen, V.N. Seminogov, V.I. Sokolov, A.P. Popov, A.V. Bykov, A.V. Nechaev, A.S. Akhmanov, V.Y. Panchenko, A.V. Zvyagin***
Laser Phys. Lett., 2014, **11,** 095602.
DOI:10.1088/1612-2011/11/9/095602.
4. ***J. Shan, Y. Ju***
Nanotechnology, 2009, **20**(27), 275603.
DOI: 10.1088/0957-4484/20/27/275603.
5. ***A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys***
Nanoscale, 2016, **8**(27) 13099. DOI: 10.1039/c5nr08477f.
6. ***A.N. Generalova, B.N. Chichkov, E.V. Khaydukov***
Adv. Colloid Interface Sci., 2017, **245**, 1. DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.006.
7. ***C.T. Xu, Q. Zhan, H. Liu, G. Somesfalean, J. Qian, S. He, S. Andersson-Engels***
Laser Photon., 2013, **7**(5), 663. DOI: 10.1002/lpor.201200052.
8. ***M. Haase, H. Schäfer***
Angew. Chemie Int. Ed., 2011, **50**(26), 5808.
DOI: 10.1002/anie.201005159.
9. ***D.T. Klier, M.U. Kumke***
J. Mater. Chem. C, 2015, **3**(42), 11228. DOI: 10.1039/c5tc02218e.
10. ***A.I. Burshtein***
Soviet Physics JETP, 1972, **35**(5), 882.
11. ***J.G. Solé, L. Bausá, D. Jaque***
An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, UK, Chichester, Wiley, 2005, 304 pp.
12. ***P. Villanueva-Delgado, K.W. Krämer, R. Valiente***
J. Phys. Chem. C, 2015, **119**(41), 23648.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06770.
13. ***S. Alyatkin, I. Asharchuk, K. Khaydukov, A. Nechaev, O. Lebedev, Y. Vainer, V. Semchishen, E. Khaydukov***
Nanotechnology, 2017, **28**(3), 035401.
DOI: 10.1088/1361-6528/28/3/035401.
14. ***A.N. Generalova, V.A. Oleinikov, E.V. Khaydukov***
Adv. Colloid Interface Sci., 2021, **297,** 102543.
DOI: 10.1016/j.cis.2021.102543.
15. ***L. Sajti, D.N. Karimov, V.V. Rocheva, N.A. Arkharova, K.V. Khaydukov, O.I. Lebedev, A.E. Voloshin, A.N. Generalova, B.N. Chichkov, E.V. Khaydukov***
Nano Res., 2021, **14,** 1141. DOI: 10.1007/s12274-020-3163-4.
16. ***S. Lu, J. Ke, X. Li, D. Tu, X. Chen***
Aggregate, 2021, **2**, e137. DOI: 10.1002/agt2.137.
17. ***X. Zou, M. Xu, W. Yuan, Q. Wang, Y. Shi, W. Feng, F. Li***
Chem. Commun., 2016, **52**(91), 13389. DOI: 10.1039/C6CC07180E.
18. ***A.K. Woźniak, G.F. Schröder, H. Grubmüller, C.A.M. Seidel, F. Oesterhelt***
Proc. Natl. Acad. Sci., 2008, **105**(47), 18337.
DOI: 10.1073pnas.0800977105.
19. ***T. Heyduk***
Curr. Opin. Biotechnol., 2002, **13**(4), 292.
DOI: 10.1016/s0958-1669(02)00332-4.
20. ***C. Du, H. Wang, F. Yang, P.C. Hammel***
Phys. Rev. B, 2014, **90**(14), 140407. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.140407.
21. ***K.E. Mochalov, A.E. Efimov, A. Bobrovsky, I.I. Agapov, A.A. Chistyakov, V.A. Oleinikov, A. Sukhanova, I. Nabiev***
ACS Nano, 2013, **7**(10), 8953. DOI: 10.1021/nn403448p.
22. ***A. Jordan, P. Wust, H. Fähling, W. John, A. Hinz, R. Felix***
Int. J. Hyperth., 2009, **25**(7), 499. DOI: 10.3109/02656730903287790.
23. ***X. Zhu, W. Feng, J. Chang, Y-W. Tan, J. Li, M. Chen, Y. Sun, F. Li***
Nat. Commun., 2016, **7,** 10437. DOI: 10.1038/ncomms10437.
24. ***L. Cheng, K. Yang, Y. Li, J. Chen, C. Wang, M. Shao, S-T. Lee, Z. Liu***
Angew. Chemie Int. Ed., 2011, **50**(32), 7385.
DOI: 10.1002/anie.201101447.
25. ***A. Gulzar, J. Xu, D. Yang, L. Xu, F. He, S. Gai, P. Yang***
Dalt. Trans., 2018, **47**(11), 3931. DOI: 10.1039/c7dt04141a.
26. ***J.R. Melamed, R.S. Edelstein, E.S. Day***
ACS Nano, 2015, **9**(1), 6. DOI: 10.1021/acsnano.5b00021.
27. ***J. Wu, T. Liu, Z. Rios, Q. Mei, X. Lin, S. Cao***
Trends Pharmacol. Sci. 2017, **38**(3), 226. DOI: 10.1016/j.tips.2016.11.009.
28. ***D. Lanneau, M. Brunet, E. Frisan, E. Solary, M. Fontenay, C. Garrido***
J. Cell. Mol. Med,. 2008, **12**(3), 743.
DOI: 10.1111/j.1582-4934.2008.00273.x.
29. ***I.V. Krylov, R.A. Akasov, V.V. Rocheva, N.V. Sholina, D.A. Khochenkov, A.V.Nechaev, N.V. Melnikova, A.A. Dmitriev, A.V. Ivanov, A.N. Generalova, E.V. Khaydukov***
Front. Chem., 2020, **8,** 895. DOI: 10.3389/fchem.2020.00295.
30. ***R. Paschotta, J. Nilsson, A.C. Tropper, D.C. Hanna***
IEEE J. Quantum Electron., 1997, **33**(7), 1049. DOI: 10.1109/3.594865.
31. ***A.A. Kaminskii, N.R. Agamalyan, G.A. Deniseneo, S.E. Sarkisov, P.P. Fedorov***
Phys. Stat. So. (a), 1982, **70**(2), 397.
DOI: 10.1002/pssa.2210700206.
32. ***L. Esterowitz, F.J. Bartoli, R.E. Allen***
J. Lumin., 1979, **21**(1), 1.
DOI: 10.1016/0022-2313(79)90030-9.
33. ***A.A.S. da Gama, G.F. de Sá, P. Porcher, P. Caro***
J. Chem. Phys., 1981, **75**(6), 2583. DOI: 10.1063/1.442410.

Однофотонные детекторы на основе сверхпроводящих полосок микронной ширины для квантовой оптики и фотоники*

Ю.П. Корнеева, М.А. Дрязгов, Д.Ю. Водолазов, А.А. Корнеев

Практические потребности современной квантовой оптики и фотоники стимулируют дальнейшее усовершенствование существующих сверхпроводниковых однофотонных детекторов в направлении увеличения площади детектора и создания многопиксельных приемников. Сверхпроводниковые полоски микронной ширины, способные детектировать одиночные фотоны, являются одним из перспективных направлений для создания детектора большой площади, пригодного для согласования с многомодовыми оптическим волокнам или для фокусировки света из свободного пространства. При этом детектор должен иметь высокие быстродействие и эффективность детектирования, а также низкий уровень темновых отсчетов.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования механизма однофотонного отклика в видимом и ИК-диапазонах в тонких сверхпроводящих поликристаллических пленках нитрида ниобия NbN и аморфных пленках силицида молибдена Mo_xSi_{1-x} микронной ширины, в которых достигается критический ток, близкий к току распаривания Гинзбурга – Ландау. Полученные результаты применены для разработки прототипа практического детектора, который может быть использован в квантовой оптике, фотонике и квантовых вычислениях на фотонах.

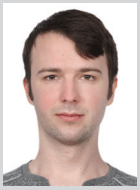
Ключевые слова: сверхпроводящие полоски микронной ширины, квантовая оптика.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-20100).*

Введение

С момента открытия в 2001 г. [1] и до 2017 г. принцип действия сверхпроводящих однофотонных детекторов SNSPD (Superconducting Nanowire Single Photon Detector) [2] описывался «геометрической моделью горячего пятна», впервые представленной в работе [3] и улучшенной в последующих работах [4–6]. В рамках этой модели предполагалось, что детектирование одиночного фотона происходит только в сверхпроводящей полоске с шириной, сравнимой с размером горячего пятна, который находится в диапазоне от 50 до 150 нм. В результате было создано устройство, состоящее из длинной узкой полоски, покрывающей площадку около 100 мкм^2 для хорошего оптического согласования [7]. В работах [8, 9], основанных на стандартной теории неравновесной сверхпроводимости и учитывающих временну́ю и пространственную эволюцию параметра порядка, была предложена модель «сверхпроводящего вихря, генерируемого фотоном», предсказывающая возникновение резистивного состояния в полоске микронной ширины после поглощения фотона, за счет движения вихря (или пары вихрей «вихрь–антивихрь), образованного около горячего пятна при обтекании его током. В 2017 г. в теории [10], основанной на решении кинетических уравнений для электронов и фононов, было предсказано, что полоска микронной ширины на основе грязного сверхпроводника, с током смещения, близким к току распаривания Гинзбурга – Ландау, способна

КОРНЕЕВА Юлия Петровна
Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН



ДРЯЗГОВ Михаил Александрович
Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

ВОДОЛАЗОВ Денис Юрьевич
профессор, Институт физики микроструктур РАН

КОРНЕЕВ Александр Александрович
профессор, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

детектировать фотон ближнего ИК-диапазона. Таким образом, определяющая роль в механизме однофотонного детектирования была отведена току смещения.

В 2018 г. в работе [11] в коротких NbN мостах с заужением до 5 мкм экспериментально был обнаружен однофотонный отклик в диапазоне длин волн 408–1 550 нм. Аналогичные результаты были получены для прямых полос NbN и MoSi длиной 10 мкм [12]. В 2020 г. в работах [13] и [14] было продемонстрировано, что в аморфных пленках силицида вольфрама W_xSi_{1-x} и силицида молибдена Mo_xSi_{1-x} эффективность детектирования достигает насыщения, ограниченного поглощением в пленке, на длине волны 1.55 мкм при температуре T=300 мК. Однако с практической точки зрения применение материалов на основе силицидов требует использования дорогостоящих криостатов растворения для достижения субкельвиновых температур. В работе [15] был продемонстрирован еще один подход к получению однофотонного отклика в полосках NbN микронной ширины: сверхпроводящая пленка предварительно облучалась ионами гелия. Из такой пленки, нанесенной на брэгговское зеркало, был изготовлен детектор, пакетированный с многомодовым волокном и показавший эффективность детектирования более 60% на длине волны 1.55 мкм при температуре T=0.84 К.

Продемонстрированные принципиально новые результаты имеют ряд практических преимуществ. Во-первых, использование микронных полосок открывает перспективу изготовления сверхпроводниковых однофотонных детекторов с более простым оптическим согласованием с многомодовыми оптическими волокнами или свободным пространством. Во-вторых, микрополоски, в отличие от нанополосок, можно изготавливать методом фотолитографии, которая, в отличие от электронной литографии, является менее дорогостоящей и трудоемкой. Такие детекторы с чувствительностью в широком спектральном диапазоне, низкими ложными срабатываниями, высоким быстродействием могут быть полезны в различных областях квантовых технологий: оптической обработке квантовой информации [16], квантовых вычислениях на фотонах [17], визуализации изображений и спектроскопии [18, 19], квантовой криптографии [20], детектировании темной материи [21]. Кроме того, предложенный тип детектора может рассматриваться как кандидат для интеграции в волновод в фотонных интегральных схемах [22].

В данной работе представлены результаты исследования влияния параметров осаждения на характеристики тонких сверхпроводящих пленок NbN и Mo_xSi_{1-x} с максимальным отношением критического тока к току распаривания Гинзбурга – Ландау, поскольку именно этот параметр определяет перспективность использования ультратонких сверхпроводящих пленок для однофотонного детектирования в микрополосковых детекторах при гелиевых температурах 1.7–2.5 К. Разработанный детектор был использован как однопиксельный однофотонный приемник для демонстрации построения изображения с применением пространственного оптического модулятора.

Методика изготовления сверхпроводящих пленок и образцов

а) Поликристаллические пленки NbN

Для получения ультратонких сверхпроводящих пленок нитрида ниобия NbN в данной работе использовался метод реактивного магнетронного осаждения из ниобиевой мишени в атмосфере аргона и азота в установке AJA Orion-8. Толщина пленок определялась по времени напыления. Для этого проводился калибровочный процесс, в котором измерялась скорость напыления в режиме стабилизации по мощности в течение 1 000 секунд, после чего высота ступеньки измерялась атомно-силовым микроскопом. При напылении пленок учитывался износ мишени, в результате которого образуется эрозионная канавка, связанная с формой магнитного поля магнетрона. Глубина канавки зависит от времени выработки мишени. Среднее время жизни Nb мишени в наших экспериментах составляло около 35 часов, после чего процесс осаждения становился плохо контролируемым. Для реализации воспроизводимости характеристик пленок в начале и в конце времени жизни мишени подстраивались параметры осаждения: время осаждения и поток азота, а также учитывалась зависимость скорости напыления от выработки мишени. Для новой мишени скорость составляла 0.085 нм/с, а для отработанной – 0.070 нм/с.

Было исследовано влияние концентрации азота на критический ток и критическую температуру пленок. Как представлено на *рисунке 1*, критическая температура (синяя кривая) сначала растет с ростом концентрации азота, достигает максимума при кон-

центрации 22–23%, а затем падает. На *рис. 1* также представлена зависимость отношения критического тока (красная кривая), измеренного в прямых полосках шириной 1 мкм (как на врезке *рис. 1*), к величине тока распаривания, посчитанной по формуле [23]:

$$I_{dep} = 0.74\frac{w[\Delta(0)^{\frac{3}{2}}]}{eR_S\sqrt{\hbar D}}(1-(\frac{T}{T_C})^2)^{\frac{3}{2}}, \quad (1)$$

где w – ширина полоски, $\Delta(0)=1.76k_BT_c$ – сверхпроводящая энергетическая щель при нулевой температуре, k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, R_s – поверхностное сопротивление, D – коэффициент диффузии, T_c – критическая температура, T- рабочая температура. Видно, что максимум критического тока достигается при концентрации азота около 21%, что не совпадает с максимумом критической температуры, хотя и находится не далеко от него.

Также было установлено, что максимальная величина критического тока достигается при температурах осаждения около 400 °C, как показано на *рисунке 2*.

Поверхностное сопротивление (сопротивление квадрата пленки) при температуре T=300 K (R_s^{300}) определялось методом Ван-дер-Пау. Для определения критической температуры T_c и коэффициента металличности RRR ($RRR= R_s^{300}/R_s^{20}$, где R_s^{20} – поверхностное сопротивление пленки при температуре T=20 K) измерялись зависимости поверхностного сопротивления пленки от температуры. Критическая температура T_c определялась как температура, при которой поверхностное сопротивление составляло половину от R_s^{20}. Наибольшая плотность тока достигалась в пленках с критической температурой 8–9 K и RRR около 0.7 [24].

В NbN полосках шириной 1–5 мкм наибольшая плотность тока – 70% от плотности тока распаривания – была достигнута в пленках, осажденных при температуре T=400 °C, с массовым содержанием азота 20%. Данные пленки, осажденные на сапфировую подложку с подслоями золота и нитрида кремния, характеризовались удельным сопротивлением

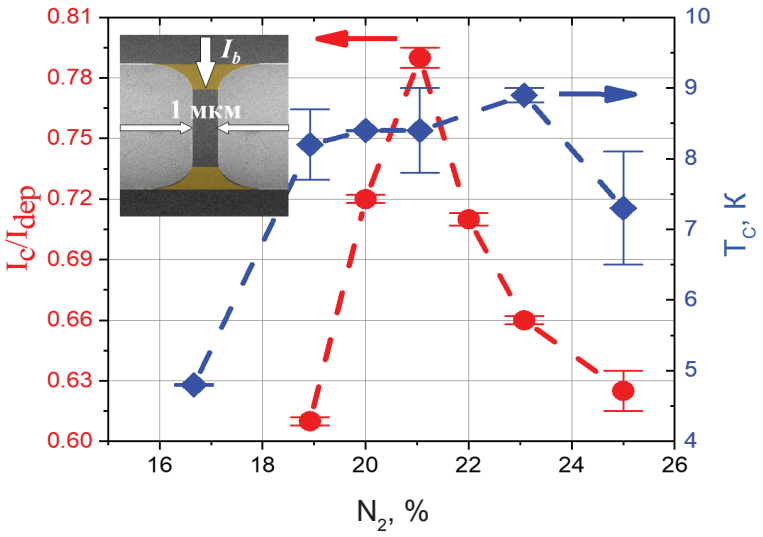


Рис. 1. *Зависимости отношения критического тока к току распаривания I_c/I_{dep} (красная кривая) и критической температуры T_c (синяя кривая) от концентрации азота N_2. На вставке показано СЭМ изображение сверхпроводниковой полоски шириной 1 мкм.*

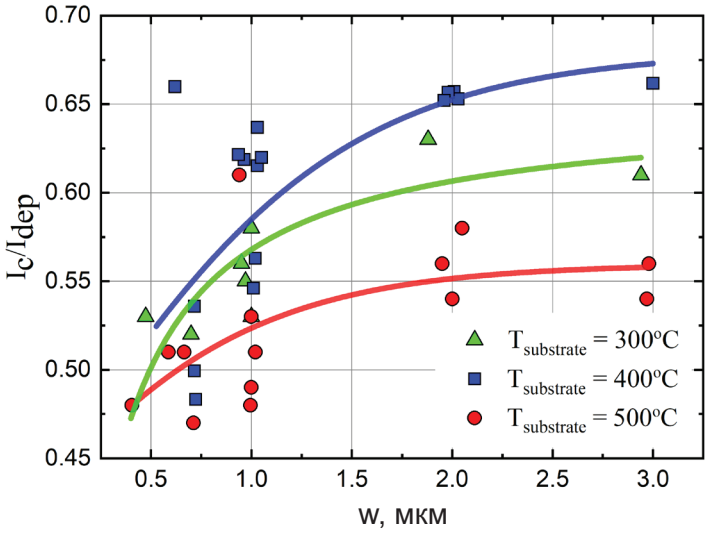


Рис. 2. *Зависимость отношения критического тока к току распаривания I_c/I_{dep} в сверхпроводящих NbN полосках шириной 0.5–3 мкм, изготовленных из пленок, осажденных при температуре T=300 °C (зеленые треугольники), T=400 °C (синие квадраты), T=500 °C (красные круги).*

ρ=280–390 мкОм·см, коэффициентом диффузии D=0.4 см²/с и поверхностным сопротивлением R_s=660–1 180 Ом/кв. При этом оптимальная толщина пленки составила 4-5 нм.

б) Аморфные пленки MoSi

Пленки силицида молибдена Mo_xSi_{1-x} [25] толщиной 3-4 нм осаждались при постоянном токе методом одновременного магнетронного распыления молибденовой и кремниевой мишеней на термически оксидированные кремниевые подложки. Температура подложки при распылении не превышала 100 °C. Толщина пленки контролировалась в процессе осаждения по времени осаждения, а также измерялась методом рентгеновской

(*X*-ray) рефлектометрии. Аморфная структура была подтверждена при помощи *X*-ray дифрактометрии. Для предотвращения окисления полученные пленки покрывали пленками кремния толщиной 3 нм. Следует отметить, что качество аморфных пленок Mo_xSi_{1-x} и их сверхпроводящие характеристики практически не зависят от температуры подложки, а определяются только стехиометрией, которая связана со скоростями осаждения молибдена Mo и кремния Si и определяется количеством поочередно осаждаемых слоев Mo и Si. Критический ток величиной 67–86% от тока распаривания был получен в аморфных пленках со стехиометрией $Mo_{68}Si_{32}$.

в) Методика изготовления образцов

Исследовалось три типа образцов: прямые полоски шириной от 1 до 20 мкм, (на вставке *рис. 1*), полоски в виде меандра площадью 20×20 мкм^2 (*рис. 3а*) и полоски в виде спирали (*рис. 3b*). Сверхпроводящие полоски всех образцов формировались электронной литографией и плазмохимическим травлением. Контакты изготавливались фотолитографией.

Механизм отклика / однофотонный отклик в микронных полосках

Было установлено, что для сверхпроводящих полосок микронной ширины стандартный импеданс СВЧ-линии (50 Ом) представляет собой слишком большое нагрузочное сопротивление, и образующийся после регистрации фотона нормальный домен самопроизвольно не охлаждается и не схлопывается. В англоязычной литературе это явление получило название «latching» («защелкивание»). Для уменьшения нагрузочного сопротивления параллельно исследуемому образцу подключается шунтирующие сопротивление номиналом несколько Ом. Более точно значение шунтирующего резистора вычислялось с помощью электротермической модели [26], которую мы адаптировали для широких полосок [27]. Модель основана на численном решении системы уравнений:

$$\frac{\partial cT}{\partial t} = J^2\rho + k\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\alpha}{d}(T - T_{sub}) \qquad (2)$$

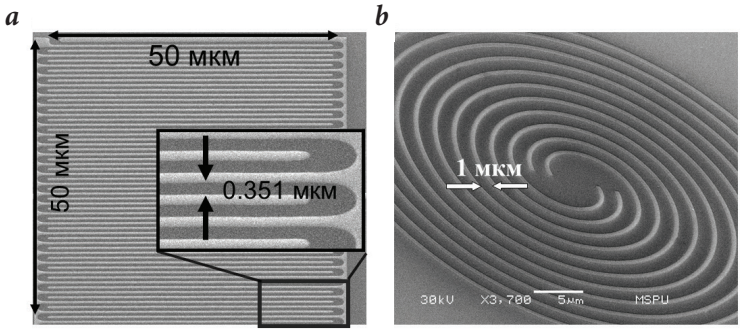


Рис. 3. *СЭМ-изображения исследуемых образцов различных геометрических конфигураций: а – меандр и b – двойная спираль.*

$$L\frac{dI}{dt} = IR_n - (I_b - I)Z, \qquad (3)$$

Уравнение (2) описывает изменение температуры в сверхпроводящей полоске, что показано в левой части уравнения (здесь T – температура в данной точке, dt – приращение времени, c – теплоемкость сверхпроводника). В рассматриваемом моделировании c=2 400 Дж/кг·К – теплоемкость используемого NbN. Правая часть уравнения показывает пути получения или потери тепла. Первое слагаемое соответствует джоулеву нагреву, которое существует, если сверхпроводящая полоска перешла в нормальное состояние (здесь J – плотность тока, ρ – удельное сопротивление). Второе слагаемое соответствует изменению температуры вследствие теплопроводности (здесь k – коэффициент теплопроводности, в данном моделировании k=6·10^{-4} Вт/м·К·для NbN, dx – приращение координаты). Последнее слагаемое описывает потери тепла в подложку, на которую напылена сверхпроводящая полоска (здесь α – коэффициент теплопроводности между сверхпроводником и подложкой, в нашем моделировании α=8·10^5 Вт/м·К; d – толщина сверхпроводящей полоски, в рассматриваемом случае d=5·10^{-9} м; T_{sub} – температура подложки, в данной модели она равна температуре окружающей среды, а именно T_{sub}=2 К).

Уравнение (3) описывает изменение тока через сверхпроводящую полоску и является прямым решением первого и второго уравнений Кирхгофа для рассматриваемой схемы (врезка на *рисунке 4*). Здесь L – индуктивность рассматриваемой сверхпроводящей полоски, она подсчитывается исходя из геометрических параметров полоски и известной индуктивности одного квадрата $L_□$=10^{-10} Гн/□; dI – изменение тока через сверхпроводящую полоску; I – ток через сверхпроводящую полоску в данный момент времени; R_n – сопротивление нормального домена подсчитываемое исходя из сопротивления на квадрат; I_p – ток смещения (в рассматриваемых случаях он равен

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-117-01-57-72 № 1 (117) январь–март 2023 г.

90% от критического тока I_p=0.9I_c); Z – сопротивление коаксиальной линии равное Z=50 Ом. В итоге уравнение (3) описывает изменение тока, исходя из параметра сопротивления нормального домена, который, в свою очередь, зависит от значения плотности тока через сверхпроводящую полоску. С помощью данной системы можно описать эволюцию нормального домена и изменение тока, что позволит получить импульс напряжения.

Для решения описанной системы уравнений был применен численный метод на основе явной разностной схемы. На *рисунке 4* показаны расчетные зависимости шунтирующих сопротивлений для полосок различной ширины от 0.5 до 3 мкм. Величина шунтирующего сопротивления, необходимого для самопроизвольного восстановления сверхпроводимости, уменьшается с ростом ширины сверхпроводящей полоски и увеличивается с ростом ее длины. В работе [24] представлено подробное сравнение с экспериментально подобранными шунтирующими резисторами для сверхпроводящих полосок различной длины и ширины.

На *рисунке 5* представлены осциллограммы импульсов фотоокликов (после усиления 40 дБ в полосе 0.1 МГц – 1 ГГц) для образцов шириной 1 мкм в форме прямой полоски «мост» длиной L=10 мкм, а также в форме спирали диаметром D=20 мкм. Увеличение длительности заднего фронта импульса для спирали связано с увеличением кинетической индуктивности длинной полоски.

Чтобы показать, что полученные импульсы фотоокликов действительно являются однофотонными, была проанализирована статистика фотоотсчетов в зависимости от интенсивности потока фотонов, падающего на сверхпроводящую полоску. В режиме однофотонного счета скорость счета фотонов R должна быть пропорциональна потоку фотонов R_{ph}: $R \propto R_{ph}$. Для многофотонного детектирования $R \propto R_{ph}^n$, где n – количество одновременно поглощаемых фотонов, дающих один фотоотсчет. Такое поведение следует из распределения Пуассона потока падающих фотонов. В сильно ослабленном лазерном луче вероятность p наличия заданного количества фотонов n в заданном постоянном временном интервале должна быть распределена в соответствии с формулой:

$$p \propto \langle m \rangle \exp(-\langle m \rangle)/n!, \quad (4)$$

где $\langle m \rangle$ – среднее число фотонов в рассматриваемом временном слоте. Вероятность p обнаружения одного фотона пропорциональна среднему числу фотонов $\langle m \rangle$, вероятность обнаружения двухфотонного процесса пропорциональна $\langle m \rangle^2$ и т. д. Измеренная зависимость скорости счета от числа фотонов пропорциональна среднему числу фотонов в импульсе (*рис. 6а*), что подтверждает однофотонность отклика. Кроме того, мы проанализировали статистику распределения интервалов времени между двумя последовательными фотоотсчетами (inter-arrival time distribution). Для это-

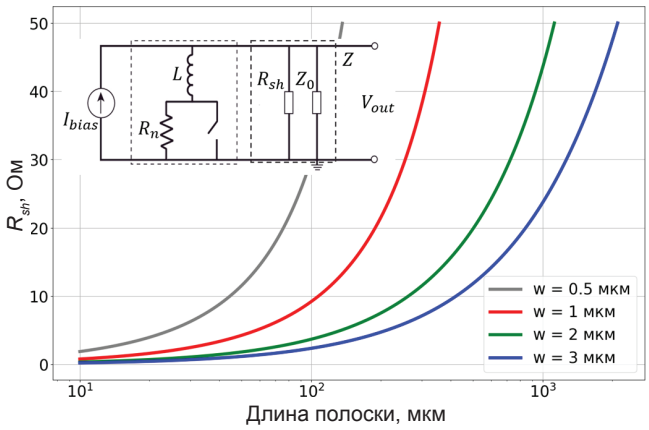


Рис. 4. *Зависимость максимальной величины шунтирующего сопротивления, обеспечивающего самопроизвольное остывание нормального домена после поглощения фотона, от длины волны сверхпроводящей полоски для разных ширин. На врезке: принципиальная электрическая схема SSPD с шунтирующим сопротивлением R_{sh}.*

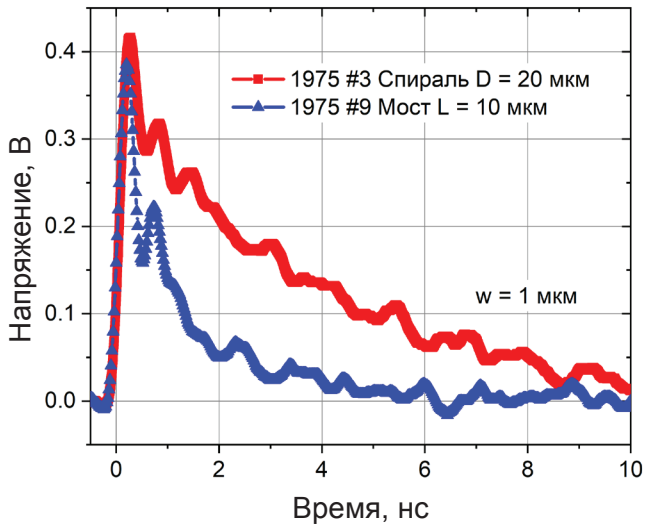


Рис. 5. *Осциллограммы импульсов фотоотклика после усиления для прямой полоски («мост») длиной 10 мкм и спирали диаметром 20 мкм. Ширина полоски 1 мкм в обоих случаях.*

го с помощью цифрового осциллографа записывалась осциллограмма в достаточно большом временном окне (~1мкс) после чего обрабатывалась на компьютере. На *рисунке 6b* представлен результат обработки для образца шириной 5 мкм: линейный спад вероятности от длительности интервала также подтверждает однофотонность отклика.

Анализ механизма отклика и сравнение с моделью

Типичная зависимость фотоотсчетов от тока для прямой NbN полоски шириной 1 мкм в диапазоне длин волн 400 нм – 1 550 нм показана на *рисунке 7a*. Для наглядности, для каждой длины волны число фотоотсчетов в секунду – *CPS* (count per second) – нормировано на максимальное число фотоотсчетов в секунду CPS_{max}. На данной зависимости можно выделить два режима детектирования, соответствующие различным физическим механизмам возникновения отсчета после поглощения фотона. Флуктуационный режим, при котором резистивное состояние возникает с помощью термически активированного зарождения вихря вблизи края пленки и его последующего проникновения в пленку. При данном режиме флуктуационный вход вихря в полоску обеспечивает резкий рост квантовой эффективности с увеличением силы тока. При детерминистическом режиме резистивное состояние возникает за счет индуцированного током входа вихря в область с подавленной сверхпроводимостью (горячее пятно). В этом режиме все точки вдоль ширины полоски учувствуют в детектировании. С формальной точки зрения, за начало детерминистического режима можно принять ток I_{det}^{max}, соответствующий максимальной производной числа фотоотсчетов *CPS* по току $d(CPS)/dI_{bias}$. На *рисунке 7a* токи I_{det}^{max} обозначены стрелками для каждой длины волны. При токе выше I_{det}^{max} эффективность детектирования перестает зависеть от тока смещения и выходит на «плато» – режим насыщения. Для практического применения детектора желательно, чтобы область насыщения была как можно длиннее.

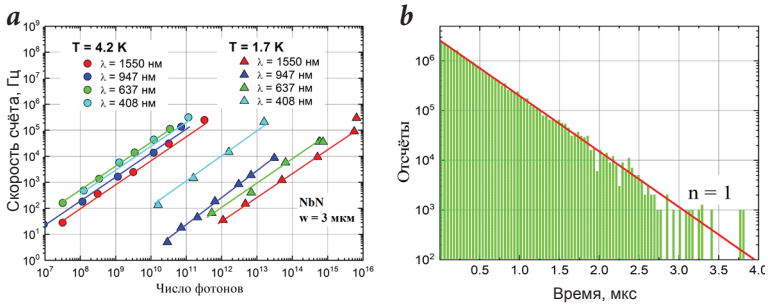


Рис. 6. a – Зависимость скорости счета фотонов от числа падающих фотонов в импульсе лазера для полоски шириной 3 мкм; b – статистика распределения интервалов времени между двумя последовательными фотоотсчетами для полоски шириной 5 мкм, также доказывающая однофотонный отклик.

Следует отметить, что насыщение квантовой эффективности в области больших токов более отчетливо проявляется для образцов, изготовленных из более тонких NbN пленок, которые характеризуются большими значениями R_S^{20}, меньшим отношением R_S^{300}/R_S^{20} и меньшим значением температуры сверхпроводящего перехода [24, 28]. Эти результаты хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными для детекторов SNSPD с шириной полоски около 100 нм – тенденция к насыщению токовой зависимости квантовой эффективности присуща сверхпроводниковым пленкам с большей разупорядоченностью [29, 30]. Насыщение квантовой эффективности продемонстрировано на всех пленках вплоть до длины волны 1 мкм. Для пленок с R_s=450 Ом детерминистический режим начинается при токе детектирования 0.8 I/I_{dep}. Для пленок с R_s выше 630 Ом ток детектирования составляет 0.3–0.4 I/I_{dep} и почти не зависит от ширины полоски и энергии фотона.

Согласно вихревому механизму детектирования [8, 10] для широких полосок, начало детерминистического режима определяется величиной плотности тока. Это означает, что возможность регистрация фотона зависит только от степени близости плотности тока к плотности тока распаривания, размера горячего пятна и степени подавления параметра порядка в нем. Этот эффект особенно выражен для MoSi: на *рисунке 7b* показаны нормированные фотоотсчеты для образцов с ширинами 1–5 мкм. Токи образцов нормированы на токи распаривания при температуре *T*=1.7 K. Сильный разброс для длины волны 1 550 нм связан с отсутствием выраженного насыщения числа фотоотсчетов при приближении к критическому току, что не позволяло аккуратно выполнить нормировку.

Для количественного сравнения энергетических зависимостей токов детектирования с расчетами, приведенными в [10], был применен подход, описанный в [24]: величина I_{det}^{max}/I_{det} определялась из токовых зависимо-

стей числа фотоотсчетов как максимум производной $d(CPS)/d(I_{bias}/I_{dep})$. Экспериментальные зависимости тока детектирования от энергии фотона для разных ширин полосок представлены на *рисунках 8a* для нитрида ниобия NbN и *8b* для силицида молибдена MoSi. Для сравнения экспериментальных результатов с теоретической работой [10] энергия фотона нормировалась на величину $E_0\xi_C^2 d$ (где $E_0=4N(0)(\kappa BTc)^2$, $N(0)$ – плотность состояний в нормальном металле на уровне Ферми, $\xi_C^2=\hbar D/k_B T_c$, d – толщина пленки). Пунктирными линиями представлены зависимости в соответствии с формулой (12) из работы [8]. Из графиков видно, что отношение I_{det}^{max}/I_{det} в коротковолновом диапазоне длин волн для нанометровых мостов (w≈0.1 мкм) меньше, чем для микронных (w=1–3 мкм), что соответствует меньшему току детектирования, при котором начинается детерминистический режим на узких мостах (w≈0.1 мкм). При одинаковой близости к току распаривания с «широкими» мостами для «узких» мостов характерно более длинное «плато» детерминистического режима на зависимости $CPS(I_{bias})$.

Расхождение между экспериментальными результатами и теоретическим расчетом объясняется тем, что аналитические выражения были получены в модельном предположении, что после поглощения фотона возникает четкое нормальное пятно с хорошо определенным радиусом и вне этого пятна сверхпроводимость не подавляется. В реальности же пятно «размытое»: есть как нормальная область, так и область с не до конца подавленной сверхпроводимостью по краю пятна, и на частичное подавление сверхпроводимости в этой области тоже тратится часть энергии фотона. Для получения нормального пятна с радиусом R_{NS} нужно больше энергии, чем дается уравнением (37) из [10] (при заданной энергии возникает пятно с меньшим R_{NS}).

Интересно отметить, что для детектора на основе NbN зависимости для широких и узких полосок качественно сходны, тогда как для MoSi детектора они различны. Этот результат может свидетельствовать о схожем механизме детектирования в широких и узких NbN полосках, то есть об образовании локализованного горячего пятна с шириной меньшей ширины полоски и вихревом механизме образования резистивного состояния. В поддержку этого свидетельствуют и результаты исследования влияния магнитного поля на эффективность детектирования, полученные в работе [31]. Действительно, дополнительным экспериментальным подтверждением вихревого механизма является исследования фотоотсчетов в слабых магнитных полях, которое заключается в наблюдении «кросс-тока» и было продемонстрировано для нанометровых NbN плоск [31]. Данный эффект заключается в том, что с ростом магнитного поля число отсчетов при малых токах детектора увеличивается, а на больших токах (близких к критическому току), наоборот, падает, и хорошо виден «кросс-ток» I_{cross}, на котором число фотоотсчетов не зависит от поля. В рамках модели [10, 31] такое поведение объясняется локальным увеличением плотности тока у одного края полоски и уменьшением у другого. В результате в случае малых токов (меньше тока детектирования I_{det}) это приводит к увеличению в магнитном поле той доли сечения полоски, где плот-

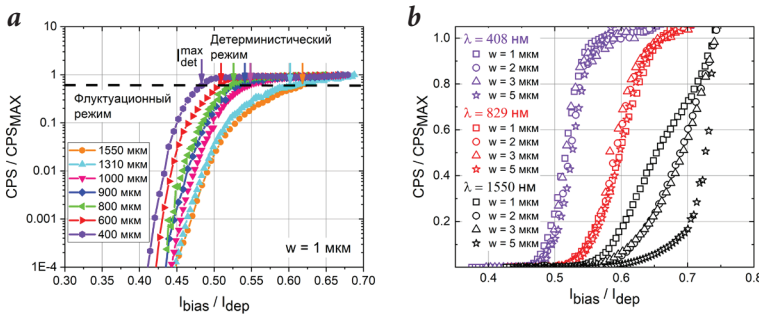


Рис. 7. a – Типичные зависимости нормированных скоростей счета фотонов CPS/CPS_{max} от тока для различных длин волн для NbN полоски шириной 1 мкм; b – нормированные зависимости CPS/CPS_{max} для полосок различной ширины для образцов из пленки Mo_xSi_{1-x}. На длинах волн 408 нм и 829 нм ток, на котором появляются фотоотсчеты, зависит от энергии фотона и практически не зависит от ширины полоски.

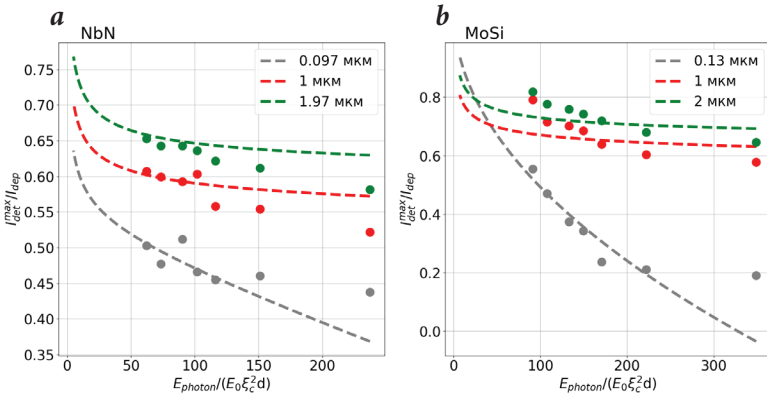


Рис. 8. Зависимость тока детектирования от энергии фотона: a – для образца из пленки NbN, b – для образца из пленки MoSi. Точки – экспериментальные результаты, пунктирная кривая – расчеты, проведенные в соответствии с работой [8].

ность тока выше тока детектирования, а в случае больших токов, наоборот, приводит к уменьшению доли сечения с увеличением силы тока выше тока детектирования. Наличие «кросс-тока» было продемонстрировано на микронных MoSi полосках, и он отсутствовал на субмикронных полосках этого материала. Подробные результаты исследования в слабых магнитных полях приведены в [32].

Детекторы большой площади

Детекторы большой площади были изготовлены из пленок NbN на сапфировых подложках. Для увеличения коэффициента поглощения в пленке и приближения внутренней квантовой эффективности к 100% детектор был интегрирован с оптическим резонатором на подложке и с четвертьволновым диэлектрическим просветляющим покрытием сверху.

Оптический четвертьволновый резонатор состоял из золотого зеркала толщиной 70 нм, изготовленного методом электронно-лучевого испарения, и четвертьволнового слоя диэлектрика Si_3N_4 толщиной 160 нм, полученного методом плазмо-химического осаждения из газовой фазы. Толщина последнего выбиралась так, чтобы увеличить эффективность детектора на длине волны 1 550 нм. На диэлектрик была напылена пленка NbN методом реактивного магнетронного распыления ниобия в атмосфере аргона и азота.

В работах [33, 34] было показано, что в сверхпроводящих полосках в форме меандра линии тока сгущаются в поворотах меандра, где и достигается критическая плотность тока, препятствуя дальнейшему приближению к току распаривания. Также в работе [33] была представлена оптимальная геометрия поворота сверхпроводящей полоски, минимизирующая сгущение линий тока. Однако при изготовлении меандров с высоким фактором заполнения не всегда удается реализовать оптимальную геометрию поворотов, поэтому нами было выполнено исследование зависимости плотности тока от фактора заполнения для меандров с шириной полоски 0.3 мкм. Для факторов заполнения в диапазоне 20% – 40% какой-либо яркой зависимости критического тока от фактора заполнения не наблюдалось. Поэтому для прототипов детекторов большой площади для практического применения мы использовали фактор заполнения не более 35%.

На *рисунке 9a* представлены зависимости эффективностей детектирования для образца площадью 20×20 мкм^2 (ширина полоски 0.74 мкм, фактор заполнения 0.37), пакетированного с многомодовым оптоволокном, а также скорости темнового счета. Эффективность детектирования измерялась как отношения числа фотоотсчетов к числу фотонов на входе в оптоволокно (последнее определялось из мощности излучения и степени его ослабления оптическими аттенюаторами). Наибольшая эффективность детектирования около 30% достигалась на длине волны 1 310 нм, что обусловлено близостью к максимуму оптического резонатора. Низкая эффективность детектирования в диапазоне 400–900 нм связана с деструктивной интерференцией в резонаторе (*рис. 9b*). В то же время низкая эффективность на длине волны 1 550 нм (около 4%) связана с резким падением внутренней эффективности детектирования с ростом длины волны, что особенно ярко проявляется с увеличением ширины сверхпроводящей полоски. На *рисунке 9c* представлена гистограмма распределения эффективностей образцов на длине волны 1 310 нм, изготовленных из одной пленки в рамках одного технологического процесса.

В работе [24] было выполнено измерение временного джиттера детекторов большой площади. В зависимости от размеров образца и тока джиттер изменялся в диапазоне 50–200 пс.

Детектор размером 50 мкм x 50 мкм с шириной полоски 0.4 мкм, пакетированный с многомодовым оптоволокном, был использован в нашей работе [35] для получения изображения одним пикселем методом “compressed imaging”. Этот метод, в отличие от традиционного сканирования всего растра изображения по строкам и столбцам, использует пространственную модуляцию света, поступающего на однопиксельный приемник, и позволяет получить значительный выигрыш во времени построения изображения.

Схема экспериментальной установки приведена на *рисунке 10*.

Свет от объекта исследования (трафарет в виде креста) отражается пространственным модулятором, представляющим собой матрицу микрозеркал, управляемых компьютером. Зеркала могут изменять угол наклона относительно плоскости падения излучения, тем самым перенаправляя излучение либо на параболическую линзу, которая, в свою очередь, направляет

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-117-01-57-72 № 1 (117) январь–март 2023 г.

излучение в оптический каплер, соединенный с многомодовым волокном и микрополосковым сверхпроводниковым детектором SMSPD (superconducting microstrip single photon detector), либо отражая излучение в сторону. Для построения изображения с помощью SMSPD регистрируется поток фотонов от серии случайных пространственных «паттернов», задаваемых модулятором (то есть шаблонов темных и светлых пикселей либо пропускающих свет от объекта исследования, либо нет). Далее, на основании информации о том, как выглядел каждый конкретный «паттерн» и каким был соответствующий ему поток фотонов, с помощью математических алгоритмов восстанавливается исходное изображение.

В блоке системы регистрации и контроля (*рис. 10*) приведено полученное изображение креста. Однофотонный детектор большой площади, интегрированный с многомодовым волокном, охлаждали до рабочей температуры 2–2.5 К в криорефрижераторе замкнутого цикла. Квантовая эффективность детектора составляла 18% на длине волны 1 550 нм при уровне темнового счета не более 1 000 отсчетов в секунду (значительная часть которых была обусловлена фоновой засветкой от комнаты). Благодаря более высокой эффективности сбора излучения из свободного пространства в многомодовое оптоволокно время построения изображения заметно сократилось по сравнению с использованием одномодового оптоволокна и обычного детектора SSPD. В работе [35] нами также было измерено мертвое время детектора впрямую, по зависимости эффективности детектирования от задержки после первого срабатывания детектора. Мертвое время составило 40 нс, что примерно в два раза больше оценки мертвого времени по спаду в *e* раз заднего фронта импульса фотоотклика.

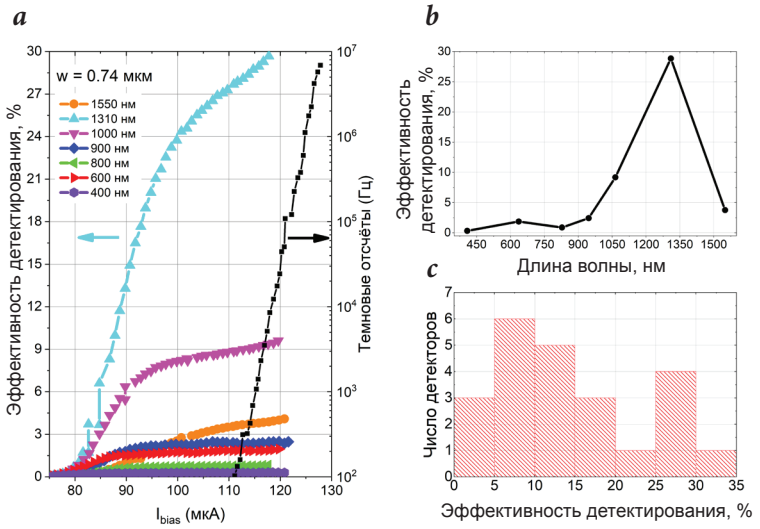


Рис. 9. a – Зависимости эффективности детектирования от тока смещения для образца площадью 20x20 мкм² для различных длин волн и скорости темнового счета (черные квадраты); b – зависимость эффективности детектирования от длины волны; c – гистограмма квантовых эффективностей для образцов, изготовленных в одной партии из одной пленки. Значения квантовых эффективностей измерены при падающем свете с длиной волны 1 310 нм.

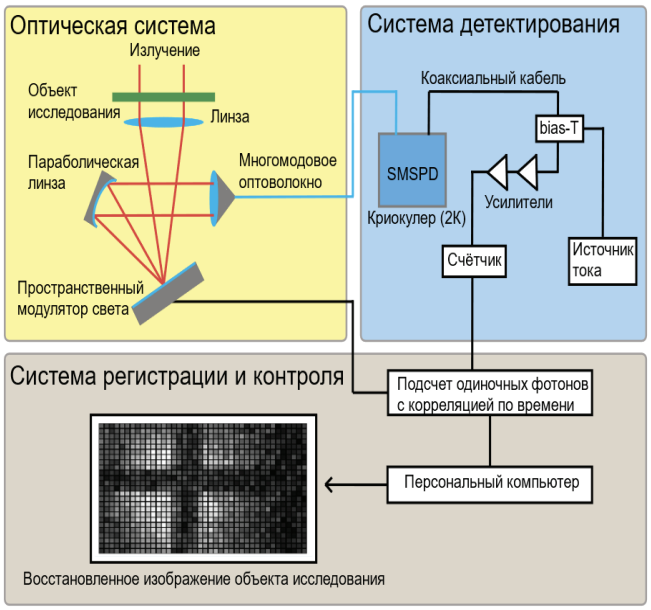


Рис. 10. Схема установки для построения изображения с помощью пространственного оптического модулятора и однопиксельного приемника, состоящей из трех основных блоков: 1 блок (желтый цвет) – оптическая система, 2 блок (синий цвет) – система детектирования, 3 блок (серый цвет) – система регистрации и контроля сигнала.

Заключение

В статье представлены результаты исследований, направленные на разработку однофотонного сверхпроводящего детектора на основе полосок микронной ширины, согласованного с многомодовым волокном, который может быть применен для получения многопиксельного изображения с помощью оптического модулятора. Основные результаты получены в трех основных направлениях.

Разработана технологии изготовления ультратонких сверхпроводящих поликристаллических пленок NbN и аморфных пленок Mo_xSi_{1-x}. Для сверхпроводниковых

пленок NbN толщиной 3–6 нм с поверхностным сопротивлением 600–800 Ом/квадрат максимальное отношение критического тока к току распаривания Гинзбурга – Ландау I_c/I_{dep} составляет 0.7–0.8 и достигается при концентрации азота 21% и температуре подложки 400 °C в процессе напыления. Для аморфных пленок MoSi величина критического тока определяется стехиометрией пленки. Максимальный критический ток, составляющий 67–86% от величины теоретического тока распаривания, достигается в пленках $Mo_{68}Si_{32}$, осажденных на кремниевую подложку с подслоем SiO_2.

Исследован механизм отклика в сверхпроводящих полосках шириной 1–5 мкм. В диапазоне длин волн 400–1 550 нм зависимости фотоотсчетов от тока хорошо согласуются с микроскопической моделью фотоотклика, основанной на решении модифицированного временно́го уравнения Гинзбурга – Ландау и уравнений теплопроводности для электронной и фононной температур. Это также подтверждается исследованием фотоотклика в аморфных пленках MoSi. Полученные результаты подтверждают вихревой механизм однофотонного отклика в сверхпроводящих полосках микронной ширины.

Разработан прототип детектора и продемонстрировано его практическое применение. Лабораторный прототип сверхпроводникового микрополоскового детектора одиночных фотонов размером 20×20 мкм^2 был пакетирован с многомодовым оптическим волокном. Максимальная эффективность детектирования составила 30% на длине волны 1 310 нм и 18% на длине волны 1 550 нм, мертвое время составило 40 нс. Продемонстрирована работа детектора как однопиксельного приемника для построения изображения.

Микрополосковый сверхпроводниковый детектор также может использоваться для регистрации света, фокусируемого непосредственно из свободного пространства без использования оптических волокон. Это, в частности, востребовано в квантовой криптографии с передачей ключа в свободном пространстве, а также для исследования однофотонной флюоресценции в биомедицинских применениях.

Литература

1. ***G.N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov***
Appl. Phys. Lett., 2001, **79**(6), 705. DOI: 10.1063/1.1388868.
2. ***A.D. Semenov***
Supercond. Sci. Technol., 2021, **34**(5), 054002.
DOI: 10.1088/1361-6668/abef7d.
3. ***A.D. Semenov, G.N. Gol'tsman, A.A. Korneev***
Physica C: Superconductivity, 2001, **351**(4), 349.
DOI: 10.1016/S0921-4534(00)01637-3.
4. ***A. Semenov, A. Engel, H.W. Hubers, K. Il'in, M. Siegel***
Eur. Phys. J. B, 2005, **47**, 495. DOI: 10.1140/epjb/e2005-00351-8.
5. ***L.N. Bulaevskii, M.J. Graf, C.D. Batista, V.G. Kogan***
Physical Review B, 2011, **83**(14), 1.
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.144526.
6. ***L.N. Bulaevskii, M.J. Graf, V.G. Kogan***
Phys. Rev. B, 2012, **85**(1), 014505.
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.014505.
7. ***I.E. Zadeh, J. Chang, J.W.N. Los, S. Gyger, A.W. Elshaari, S. Steinhauer, S.N. Dorenbos, V. Zwiller***
Appl. Phys. Lett., 2021, **118**(19), 190502. DOI: 10.1063/5.0045990.
8. ***A.N. Zotova, D.Y. Vodolazov***
Phys. Rev. B, 2012, **85**(2), 024509.
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.024509.
9. ***A.N. Zotova, D.Y. Vodolazov***
Supercond. Sci. Technol., 2014, **27**(12),125001.
DOI: 10.1088/0953-2048/27/12/125001.
10. ***D.Yu. Vodolazov***
Phys. Rev. Applied, 2017, **7**(3), 034014.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.7.034014.
11. ***Yu.P. Korneeva, D.Yu. Vodolazov, A.V. Semenov, I.N. Florya, N. Simonov, E. Baeva, A.A. Korneev, G.N. Goltsman, T.M. Klapwijk***
Phys. Rev. Applied, 2018, **9**(6), 064037.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.9.064037.
12. ***Yu. Korneeva, D. Vodolazov, I. Florya, N. Manova, Eu. Smirnov, A. Korneev, M. Mikhailov, G. Goltsman, T.M. Klapwijk***
EPJ Web of Conferences, 2018, **190**, 04010.
DOI: 10.1051/epjconf/201819004010.
13. ***J. Chiles, S.M. Buckley, A. Lita, V.B. Verma, J. Allmaras, B. Korzh, M.D. Shaw, J.M. Shainline, R.P. Mirin, S.W. Nam***
Appl. Phys. Lett., 2020, **116**(24), 242602. DOI: 10.1063/5.0006221.
14. ***I. Charaev, Y. Morimoto, A. Dane, A. Agarwal, M. Colangelo, K.K. Berggren***
Appl. Phys. Lett., 2020, **116**(24), 242603. DOI: 10.1063/5.0005439.
15. ***G. Xu, W. Zhang, L. You, J. Xiong, X. Sun, H. Huang, X. Ou, Y. Pan, Ch. Lv, H. Li, Zh. Wang, X. Xie***
Photon. Res., 2021, **9**(6), 958. DOI: 10.1364/PRJ.419514.
16. ***J.L. O'brien, A. Furusawa, J. Vuckovic***
Nat. Photonics, 2009, **3**(12), 687. DOI: 10.1038/nphoton.2009.229.
17. ***H.S. Zhong, H. Wang, Y.H. Deng, M.C. Chen, L.C. Peng, Y.H. Luo, J. Qin, D. Wu, X. Ding, Y. Hu, P. Hu, X.Y. Yang, W.J. Zhang, H. Li, Y. Li, X. Jiang, L. Gan, G. Yang, L.You, H. Wang, L. Li, N.L. Liu, C.Y. Lu, J.W. Pan***
Science, 2020, **370**(6523), 1460. DOI: 10.1126/science.abe8770.
18. ***R. Cheng, C.L. Zou, X. Guo, S. Wang, X. Han, H.X. Tang***
Nat. Commun., 2019, **10**(1), 4104.
DOI: 10.1038/s41467-019-12149-x.
19. ***M. Yabuno, Sh. Miyajima, Sh. Miki, H. Terai***
Optics Express, 2020, **28**(8), 12047. DOI: 10.1364/OE.38830.
20. ***F. Beutel, H. Gehring, M.A. Wolff, C. Schuck, W. Pernice***
NPJ Quantum Inf., 2021, **7**(1), 40.
DOI: 10.1038/s41534-021-00373-7.
21. ***J. Chiles, I. Charaev, R. Lasenby, M. Baryakhtar, J. Huang, A. Roshko, G. Burton, M. Colangelo, K.V. Tilburg, A. Arvanitaki, S.W. Nam, K.K. Berggren***
Phys. Rev. Lett., 2022, **128**(23), 231802.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.128.231802.
22. ***M. Häußler, R. Terhaar, M.A. Wolff, H. Gehring, F. Beutel, W. Hartmann, N. Walter, M. Tillmann, M. Ahangarianabhari, M. Wahl, T. Röhlicke, H. Rahn, W. Pernice, C. Schuck***
Review of Scientific Instruments, 2023, **94**(1), 013103.
DOI: 10.1063/5.0114903.

23. ***J.R. Clem, V.G. Kogan***
Phys. Rev. B, 2012, **86**(17), 174521.
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.174521.
24. ***Yu.P. Korneeva, N.N. Manova, M.A. Dryazgov, N.O. Simonov, Ph.I. Zolotov, A.A. Korneev***
Supercond. Sci. Technol., 2021, **34**(8), 084001.
DOI: 10.1088/1361-6668/ac0950.
25. ***Yu.P. Korneeva, M.Yu. Mikhailov, Yu.P. Pershin, N.N. Manova, A.V. Divochiy, Yu.B. Vakhtomin, A.A. Korneev, K.V. Smirnov, A.G. Sivakov, A.Yu. Devizenko***
Supercond. Sci. Technol., 2014, **27**(9), 095012.
DOI: 10.1088/0953-2048/27/9/095012.
26. ***J.K.W. Yang, A.J. Kerman, E.A. Dauler, V. Anant, K.M. Rosfjord, K.K. Berggren***
IEEE Trans. Appl. Supercond., 2007, **17**(2), 581.
DOI: 10.1109/TASC.2007.898660.
27. ***M. Dryazgov, A. Semenov, N. Manova, Y. Korneeva, A. Korneev***
J. Phys. Conf. Ser., 2020, **1695**(1), 012195.
DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012195.
28. ***N.N. Manova, N.O. Simonov, Yu. P.Korneeva, A. A. Korneev***
J. Phys.: Conf. Ser., 2020, **1695**(1), 012116.
DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012116.
29. ***K. Smirnov, A. Divochiy, Yu. Vakhtomin, P. Morozov, Ph. Zolotov, A. Antipov, V. Seleznev***
Supercond. Sci. Technol., 2018, **31**(3), 035011.
DOI: 10.1088/1361-6668/aaa7aa.
30. ***Ph.I. Zolotov, A.V. Semenov, A.V. Divochiy, G.N. Goltsman, N.R. Romanov, T.M. Klapwijk***
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2021, **31**(5), 1.
DOI: 10.1109/TASC.2021.3061923.
31. ***D.Yu. Vodolazov, Yu.P. Korneeva, A.V. Semenov, A.A. Korneev, G.N. Goltsman***
Phys. Rev. B, 2015, **92**(10), 104503.
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.104503.
32. ***Yu.P. Korneeva, N.N. Manova, I.N. Florya, M.Yu. Mikhailov, O.V. Dobrovolskiy, A.A. Korneev, D.Yu. Vodolazov***
Phys. Rev. Applied, 2020, **13**(2), 024011.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.024011.
33. ***J.R. Clem, K.K. Berggren***
Phys. Rev., 2011, **84**(17), 174510.
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.174510.
34. ***D. Henrich, P. Reichensperger, M. Hofherr, J.M. Meckbach, K. Il'in, M. Siegel, A. Semenov, A. Zotova, D.Yu. Vodolazov***
Phys. Rev. B, 2012, **86**(14), 144504.
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.144504.
35. ***M. Shcherbatenko, M. Elezov, N. Manova, K. Sedykh, A. Korneev, Yu. Korneeva, M. Dryazgov, N. Simonov, A. Feimov, G. Goltsman, D. Sych***
Appl. Phys. Lett., 2021, **118**(18), 181103.
DOI:10.1063/5.0046049.

English

Single Photon Detectors Made of Micron Wide Superconducting Strips for Quantum Optics and Photonics*

Yuliya P. Korneeva
Institute of Nanotechnology of Microelectronics, RAS
lockbox 50, Moscow, 115487, Russia
korneeva_yuliya@mail.ru

Mikhail A. Dryazgov
National Research University Higher School of Economics
11 Pokrovsky Blvrd., Moscow, 109028, Russia
mdryazgov@hse.ru

Denis Y. Vodolazov
Professor,
Institute for Physics of Microstructures, RAS
7 Academicheskaya Str., Nizhny Novgorod, 603950, Russia
dvod2011@mail.ru

Alexander A. Korneev
Professor,
National Research University Higher School of Economics
11 Pokrovsky Blvrd., Moscow, 109028, Russia
aakorneev@hse.ru

Abstract

Practical requirements of state-of-the-art quantum optics and photonics stimulate further improvement of superconducting single-photon detectors in the direction of increased area and detector arrays. Superconducting micron-wide strips capable to detect single photons are the way to develop large-area detector suitable for efficient coupling to free space and multi-mode fibres. Such a detector should combine high detection efficiency, detection rate and low dark counts.

In this work we present the results of the experimental research into single-photon detection mechanism of visible and infrared light in thin superconducting polycrystalline NbN and amorphous MoSi micron-wide strips, in which critical current close to Ginzburg – Landau depairing current can be reached. The results are used for the research and development of large-area detector for quantum optics, photonics, and quantum computing with photons.

Keywords: micron-wide superconducting strips, quantum optics.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-20100).*

Images & Tables

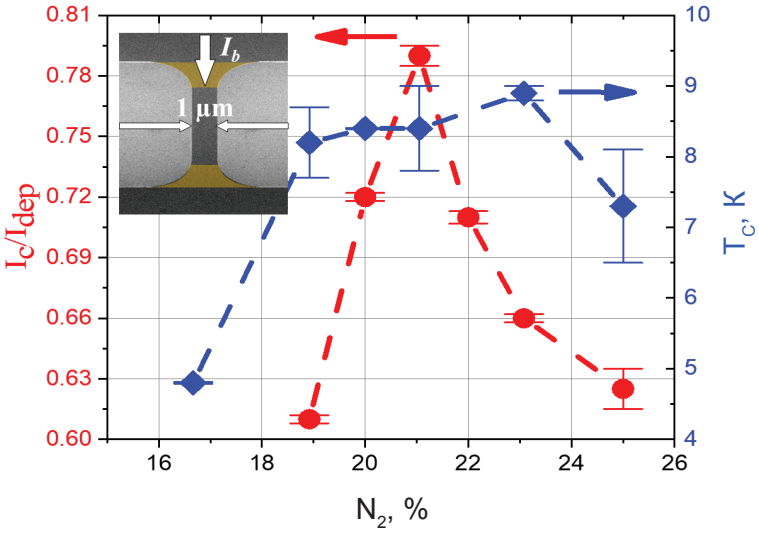


Fig. 1. Ratio of critical current to depairing current I_c/I_{dep} (red curve) and critical temperature T_c (blue curve) vs nitogen N_2 concentration. In the inset: SEM image of 1-µm-wide superconducting strip.

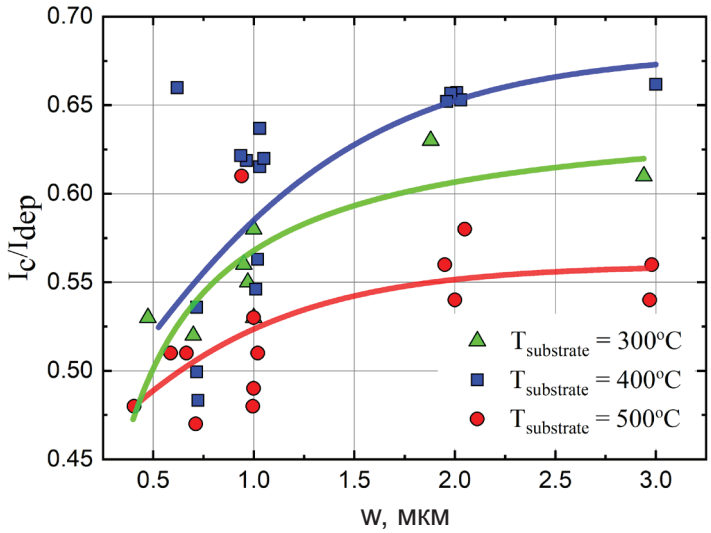


Fig. 2. Ratio of critical current to depairing current I_c/I_{dep} in superconducting NbN strips with widths in range 0.5–3 µm fabricated from films deposited at temperatures T=300 °C (green triangles), T=400 °C (blue squares), T=500 °C (red circles).

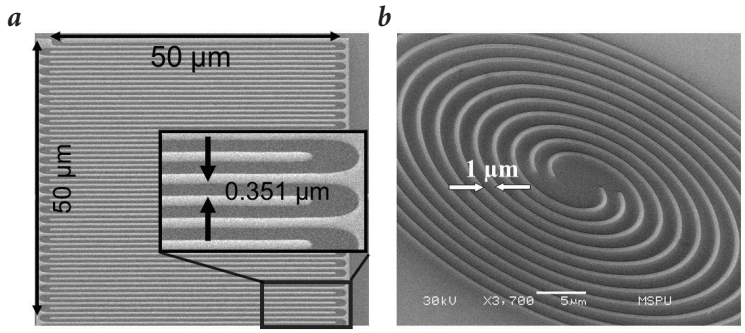


Fig. 3. SEM images of the devices under study: a – meander-shaped strip and b – double spiral.

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-117-01-57-72 № 1 (117) январь–март 2023 г.

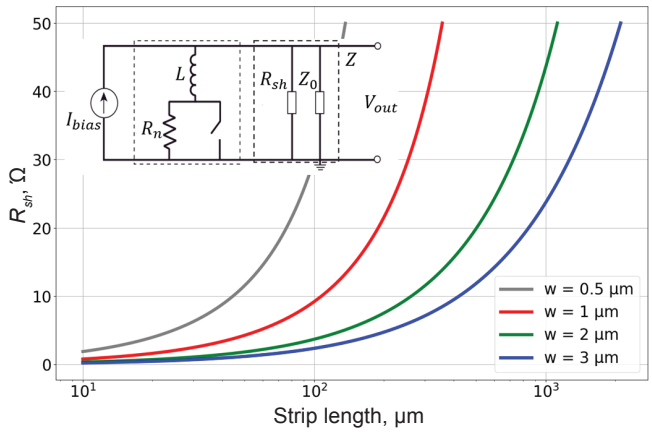


Fig. 4. Dependence of the maximum shunt resistor which enables spontaneous recovery of the superconductivity after photon absorption, on the length of superconducting strips of different widths.

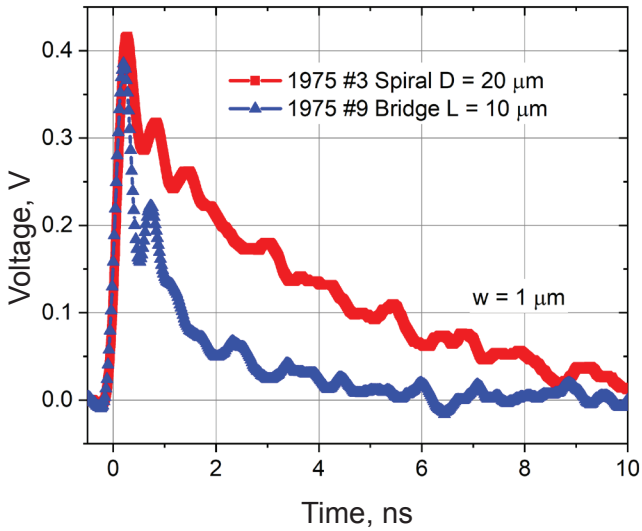


Fig. 5. Waveform transients of single-photon response (after amplification) of straight 10-μm-long strip ("bridge") and spiral 20-μm diameter. Strip width is 1μm in both cases.

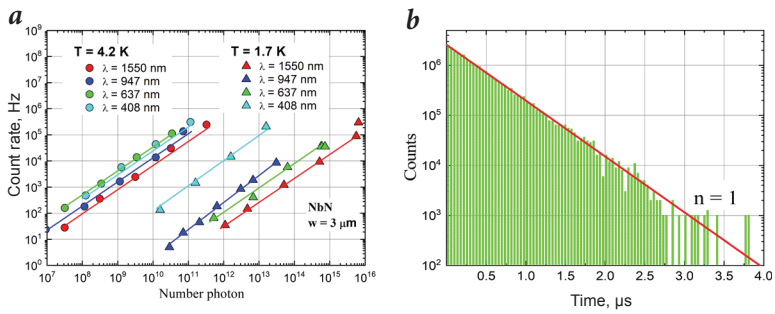


Fig. 6. a – Dependence of photon count rate on the number of incoming photons in a laser pulse for 3-μm-wide strip; b – statistics of inter-arrival time distribution for 5-μm-wide strip also proving single-photon response.

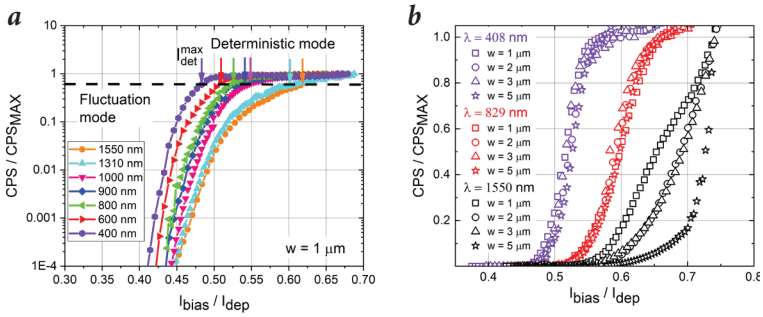


Fig. 7. a – Typical dependences of normalized photon count rates CPS/CPS$_{max}$ on current for different wavelengths in 1-μm-wide NbN strip; b – normalized dependences CPS/CPS$_{max}$ for MoSi strips of different widths. At wavelengths 408 nm and 829 nm the current corresponding to the appearance of photoresponse does not depend on the strip width.

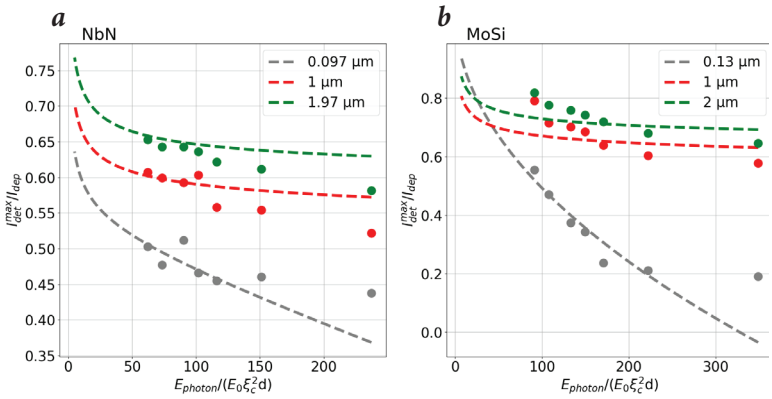


Fig. 8. Dependence of the detection current on the photon energy: a – for NbN sample, b – for MoSi sample. Dots are experimental results, dashed line is the numerical calculation according to [8].

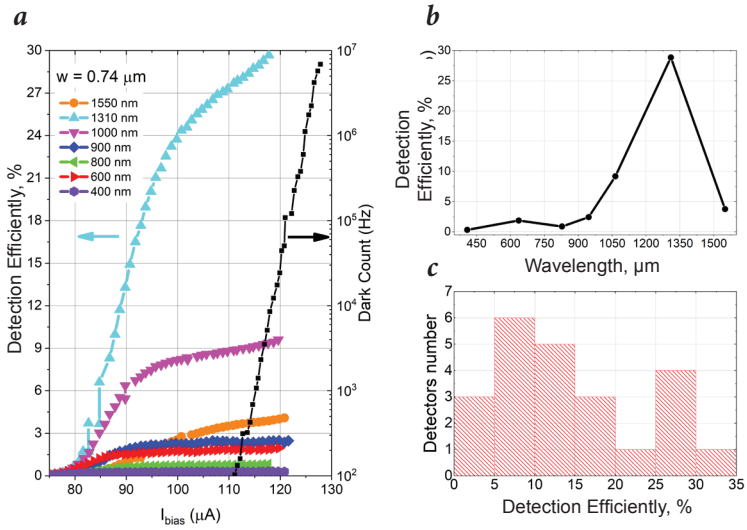


Fig. 9. a – Dependences of detection efficiency on bias current for the sample with the area of 20×20 μm² for different wavelengths, and dependence on dark counts (black squares); b – dependence of the detection efficiency on the wavelength; c – histogram of the detection efficiency (at 1 310 nm wavelength) distribution among the samples produced in a single fabrication run.

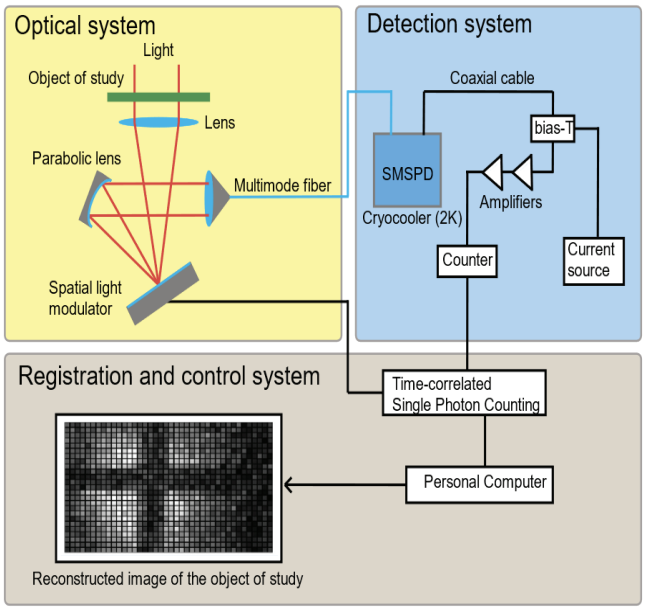


Fig. 10. A setup for compressed imaging with spatial modulator and single-pixel receiver. It consists of three main parts: (1) optical path (yellow), (2) detection system (blue), (3) registration and control (grey).

References

1. ***G.N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov***
Appl. Phys. Lett., 2001, **79**(6), 705.
DOI: 10.1063/1.1388868.
2. ***A.D. Semenov***
Supercond. Sci. Technol., 2021, **34**(5), 054002.
DOI: 10.1088/1361-6668/abef7d.
3. ***A.D. Semenov, G.N. Gol'tsman, A.A. Korneev***
Physica C: Superconductivity, 2001, **351**(4), 349.
DOI: 10.1016/S0921-4534(00)01637-3.
4. ***A. Semenov, A. Engel, H.W. Hubers, K. Il'in, M. Siegel***
Eur. Phys. J. B, 2005, **47**, 495. DOI: 10.1140/epjb/e2005-00351-8.
5. ***L.N. Bulaevskii, M.J. Graf, C.D. Batista, V.G. Kogan***
Physical Review B, 2011, **83**(14), 1.
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.144526.
6. ***L.N. Bulaevskii, M.J. Graf, V.G. Kogan***
Phys. Rev. B, 2012, **85**(1), 014505.
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.014505.
7. ***I.E. Zadeh, J. Chang, J.W.N. Los, S. Gyger, A.W. Elshaari, S. Steinhauer, S.N. Dorenbos, V. Zwiller***
Appl. Phys. Lett., 2021, **118**(19), 190502. DOI: 10.1063/5.0045990.
8. ***A.N. Zotova, D.Y. Vodolazov***
Phys. Rev. B, 2012, **85**(2), 024509.
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.024509.
9. ***A.N. Zotova, D.Y. Vodolazov***
Supercond. Sci. Technol., 2014, **27**(12),125001.
DOI: 10.1088/0953-2048/27/12/125001.
10. ***D.Yu. Vodolazov***
Phys. Rev. Applied, 2017, **7**(3), 034014.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.7.034014.
11. ***Yu.P. Korneeva, D.Yu. Vodolazov, A.V. Semenov, I.N. Florya, N. Simonov, E. Baeva, A.A. Korneev, G.N. Goltsman, T.M. Klapwijk***
Phys. Rev. Applied, 2018, **9**(6), 064037.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.9.064037.
12. ***Yu. Korneeva, D. Vodolazov, I. Florya, N. Manova, Eu. Smirnov, A. Korneev, M. Mikhailov, G. Goltsman, T.M. Klapwijk***
EPJ Web of Conferences, 2018, **190**, 04010.
DOI: 10.1051/epjconf/201819004010.
13. ***J. Chiles, S.M. Buckley, A. Lita, V.B. Verma, J. Allmaras, B. Korzh, M.D. Shaw, J.M. Shainline, R.P. Mirin, S.W. Nam***
Appl. Phys. Lett., 2020, **116**(24), 242602. DOI: 10.1063/5.0006221.
14. ***I. Charaev, Y. Morimoto, A. Dane, A. Agarwal, M. Colangelo, K.K. Berggren***
Appl. Phys. Lett., 2020, **116**(24), 242603. DOI: 10.1063/5.0005439.
15. ***G. Xu, W. Zhang, L. You, J. Xiong, X. Sun, H. Huang, X. Ou, Y. Pan, Ch. Lv, H. Li, Zh. Wang, X. Xie***
Photon. Res., 2021, **9**(6), 958. DOI: 10.1364/PRJ.419514.
16. ***J.L. O'brien, A. Furusawa, J. Vuckovic***
Nat. Photonics, 2009, **3**(12), 687. DOI: 10.1038/nphoton.2009.229.
17. ***H.S. Zhong, H. Wang, Y.H. Deng, M.C. Chen, L.C. Peng, Y.H. Luo, J. Qin, D. Wu, X. Ding, Y. Hu, P. Hu, X.Y. Yang, W.J. Zhang, H. Li, Y. Li, X. Jiang, L. Gan, G. Yang, L.You, H. Wang, L. Li, N.L. Liu, C.Y. Lu, J.W. Pan***
Science, 2020, **370**(6523), 1460. DOI: 10.1126/science.abe8770.
18. ***R. Cheng, C.L. Zou, X. Guo, S. Wang, X. Han, H.X. Tang***
Nat. Commun., 2019, **10**(1), 4104.
DOI: 10.1038/s41467-019-12149-x.
19. ***M. Yabuno, Sh. Miyajima, Sh. Miki, H. Terai***
Optics Express, 2020, **28**(8), 12047. DOI: 10.1364/OE.38830.

20. ***F. Beutel, H. Gehring, M.A. Wolff, C. Schuck, W. Pernice***
NPJ Quantum Inf., 2021, **7**(1), 40.
DOI: 10.1038/s41534-021-00373-7.

21. ***J. Chiles, I. Charaev, R. Lasenby, M. Baryakhtar, J. Huang, A. Roshko, G. Burton, M. Colangelo, K.V. Tilburg, A. Arvanitaki, S.W. Nam, K.K. Berggren***
Phys. Rev. Lett., 2022, **128**(23), 231802.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.128.231802.

22. ***M. Häußler, R. Terhaar, M.A. Wolff, H. Gehring, F. Beutel, W. Hartmann, N. Walter, M. Tillmann, M. Ahangarianabhari, M. Wahl, T. Röhlicke, H. Rahn, W. Pernice, C. Schuck***
Review of Scientific Instruments, 2023, **94**(1), 013103.
DOI: 10.1063/5.0114903.

23. ***J.R. Clem, V.G. Kogan***
Phys. Rev. B, 2012, **86**(17), 174521.
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.174521.

24. ***Yu.P. Korneeva, N.N. Manova, M.A. Dryazgov, N.O. Simonov, Ph.I. Zolotov, A.A. Korneev***
Supercond. Sci. Technol., 2021, **34**(8), 084001.
DOI: 10.1088/1361-6668/ac0950.

25. ***Yu.P. Korneeva, M.Yu. Mikhailov, Yu.P. Pershin, N.N. Manova, A.V. Divochiy, Yu.B. Vakhtomin, A.A. Korneev, K.V. Smirnov, A.G. Sivakov, A.Yu. Devizenko***
Supercond. Sci. Technol., 2014, **27**(9), 095012.
DOI: 10.1088/0953-2048/27/9/095012.

26. ***J.K.W. Yang, A.J. Kerman, E.A. Dauler, V. Anant, K.M. Rosfjord, K.K. Berggren***
IEEE Trans. Appl. Supercond., 2007, **17**(2), 581.
DOI: 10.1109/TASC.2007.898660.

27. ***M. Dryazgov, A. Semenov, N. Manova, Y. Korneeva, A. Korneev***
J. Phys. Conf. Ser., 2020, **1695**(1), 012195.
DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012195.

28. ***N.N. Manova, N.O. Simonov, Yu. P.Korneeva, A. A. Korneev***
J. Phys.: Conf. Ser., 2020, **1695**(1), 012116.
DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012116.

29. ***K. Smirnov, A. Divochiy, Yu. Vakhtomin, P. Morozov, Ph. Zolotov, A. Antipov, V. Seleznev***
Supercond. Sci. Technol., 2018, **31**(3), 035011.
DOI: 10.1088/1361-6668/aaa7aa.

30. ***Ph.I. Zolotov, A.V. Semenov, A.V. Divochiy, G.N. Goltsman, N.R. Romanov, T.M. Klapwijk***
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2021, **31**(5), 1.
DOI: 10.1109/TASC.2021.3061923.

31. ***D.Yu. Vodolazov, Yu.P. Korneeva, A.V. Semenov, A.A. Korneev, G.N. Goltsman***
Phys. Rev. B, 2015, **92**(10), 104503.
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.104503.

32. ***Yu.P. Korneeva, N.N. Manova, I.N. Florya, M.Yu. Mikhailov, O.V. Dobrovolskiy, A.A. Korneev, D.Yu. Vodolazov***
Phys. Rev. Applied, 2020, **13**(2), 024011.
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.024011.

33. ***J.R. Clem, K.K. Berggren***
Phys. Rev., 2011, **84**(17), 174510.
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.174510.

34. ***D. Henrich, P. Reichensperger, M. Hofherr, J.M. Meckbach, K. Il'in, M. Siegel, A. Semenov, A. Zotova, D.Yu. Vodolazov***
Phys. Rev. B, 2012, **86**(14), 144504.
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.144504.

35. ***M. Shcherbatenko, M. Elezov, N. Manova, K. Sedykh, A. Korneev, Yu. Korneeva, M. Dryazgov, N. Simonov, A. Feimov, G. Goltsman, D. Sych***
Appl. Phys. Lett., 2021, **118**(18), 181103.
DOI:10.1063/5.0046049.

Квантовая фотосенсорика на основе двумерных структур*

В.С. Попов, В.П. Пономаренко, С.В. Попов

Описаны устройство и основные параметры фотосенсорных структур на основе квазидвумерых слоев из элементов IV, V, VI и VIII групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева, таких как: восстановленный оксид графена (rGO), теллурид олова (SnTe), теллурид висмута (Bi_2Te_3), селенид платины ($PtSe_2$), материал на основе азотзамещенного графена (C_3N). Впервые синтезированы новые фоточувствительные элементы на основе массивов произвольно ориентированных 2D-нанослоев Bi_2Te_3 и восстановленного оксида графена, гетероструктур из композиционных двумерных наночастиц SnTe/rGO, гетероструктур rGO/(SnTe+rGO) и rGO/Bi_2Te_3. На синтезированных элементах без охлаждения реализована фоточувствительность в различных областях электромагнитного излучения. На основе rGO и 2D-Bi_2Te_3 изготовлены полевые фототранзисторы, в которых впервые обнаружены эффекты зависимости формы кривых Ids(Vg) от засветки различными источниками излучения, что открывает перспективы создания фотосенсоров с управляемой напряжением спектральной чувствительностью.

Ключевые слова: 2D-кристаллы, графен, дихалькогениды, нанокристалл, гетероструктура, фоточувствительность.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-20080).*

Введение

Отличительной чертой последних десятилетий является стремительный рост фундаментальных и прикладных исследований, направленных на создание фотосенсоров с применением материалов и структур ограниченной размерности. Таковыми могут быть структуры на основе графена, графеноподобных и родственных 2D-наноматериалов, “неграфеновых” 2D-материалов из элементов IV, V, VI, IIIa, VIa и других групп таблицы Д.И. Менделееева, наноразмерных слоев топологических изоляторов типа теллурида висмута и др. Успешно развивается фотосенсорика на основе композиционных сверхрешеток II типа (T2SL – Type-II SuperLattice), представляющих собой чередующиеся наноразмерные слои полупроводников с разной шириной запрещенной зоны (InAsSb/InSb, InGaAs/GaAsSb, InAs/GaSb, PbTe/pBs, PbTe/SnTe). Свойства многих из T2SL структур позволяют избежать ряда недостатков, присущих твердотельной полупроводниковой фотосенсорике на основе объемных 3D-монокристаллов и эпитаксиальных слоев, например, повысить рабочую температуру сенсоров благодаря существенно меньшим темновым токам.

Работы по улучшению фотоприемников во многом ограничиваются физическими свойствами, накладываемыми уже используемыми и широко известными чувствительными материалами. Поиск и развитие новых фоточувствительных материалов и структур открывают широкие перспективы для развития фотосенсорики. На интенсивные исследования фотосенсорных свойств слоистых и двумерных 2D-материалов и структур начали обращать внимание не только коллективы из университетов и исследовательских академических институтов, но также и исследовательские центры высокотехнологичных производственных компаний.

В настоящее время наибольшее внимание исследователей привлечено к изучению возможностей наноструктурирования материалов и использованию 0D-, 1D- и 2D-наноматериалов и структур на их основе в фотосенсорике, особенно инфракрасного диапазона спектра. За годы, прошедшие с момента экспериментального открытия двумерной аллотропной модификации углерода (графена), было получено несколько сотен двумерных материалов на основе моноатомных, бинарных и тройных соединений из элементов Периодической системы Д.И. Менделеева. Наиболее изученными из моноатомных двумерных материалов являют-

ПОПОВ
Виктор Сергеевич
Государственный научный центр Российской Федерации АО «НПО «Орион»

ПОНОМАРЕНКО
Владимир Павлович
профессор,
Государственный научный центр Российской Федерации АО «НПО «Орион»

ПОПОВ
Сергей Викторович
АО «Швабе»

ся графен и родственные графену материалы. Однако значительные успехи достигнуты и для материалов на основе других двумерных наноструктур из моноатомных материалов, в частности, силицена, антимонена, висмутена, теллурена и др. [1]. Описанию свойств различных двумерных материалов и их применению в наноэлектронике посвящены обзоры [2, 3]. Обзор, посвященный квазинульмерной фотосенсорике, опубликован в работе [4]. Согласно опубликованным в литературе расчетам и практическим результатам, фоточувствительные материалы ограниченной размерности открывают возможности создания нового класса фотоприёмных устройств на ближний, средний и дальний ИК-диапазоны спектра (в том числе неохлаждаемых) устройств с перестраиваемой спектральной чувствительностью, а также фоточувствительных элементов на гибких подложках.

В большинстве случаев фоточувствительные элементы современных устройств 3D-фотосенсорики ИК-диапазона имеют архитектуру фоторезисторов, фотодиодов или фототранзисторов [5]. ПЗС- и ПЗИ-структуры используются значительно реже. Те же принципы используются при создании фоточувствительных элементов из материалов ограниченной размерности. В низкоразмерных материалах ловушки и разупорядоченность оказывают заметное влияние на их электронные свойства вследствие малого количества атомов и размеров одиночных наночастиц, меньших длины свободного пробега электрона. Такое влияние должно существенно сказаться и на подходах к конструированию фотосенсоров и, в том числе, подходах к проведению измерений их характеристик. Хотя ключевые характеристики 3D-фотосенсоров, такие как мощность, эквивалентная шуму (NEP), соотношение сигнал-шум (SNR), удельная обнаружительная способность (D*) и чувствительность (R) применяются и для фотосенсоров на основе 2D-наноструктур, однако такие параметры, как спектр шума, интенсивность регистрируемого излучения и фона, зависимость чувствительности от частоты модуляции требуют большего внимания при проведении измерений во избежание значительных завышений, в частности, значений D*. Рост числа публикаций с необычно высокими значениями D* привел к необходимости дополнительного уточнения методик измерения характеристик фотосенсоров на основе 2D-материалов [6].

Особые перспективы связываются с разработкой неохлаждаемых фотосенсоров на основе гибридных Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур на 2D-материалах в сочетании с 0D-, 1D- и 3D-материалами [7], а также с плазмонными концентраторами в составе фотоактивного слоя для усиления оптического поглощения [8].

В большинстве опубликованных работ по фотосенсорике на основе структур ограниченной размерности исследуются фотосенсоры, изготовленные на одиночных малоразмерных фрагментах выбранного 2D-материала с размерами $10\times(50\div100)$ мкм^2, имеющих вид нанопластинок неправильной формы *(рис. 1)*.

Перспектива использования таких структур в промышленности не выглядит очевидной, так как в случае ИК-излучения коротковолнового (1.0-2.0 мкм), среднего (3–5 мкм) и тем более длинноволнового (8–12 мкм) диапазонов линейный размер чувствительных элементов для эффективного поглощения должен составлять не менее 4, 10, 25 мкм соответственно. Альтернативой является использование не одиночных фрагментов 2D-материалов, а их массивов, не ориентированных латерально и синтезированных на подобранных подложках. При этом подходе свойства материала принципиально отличаются как от массивных поликристаллических материалов, так и от одиночных малоразмерных фрагментов.

В настоящей работе были получены и исследованы образцы в виде массивов произвольно ориентированных двумерных фрагментов теллурида висмута, восстановленного оксида графена, гетероструктур из композиционных двумерных наночастиц SnTe/rGO, гетероструктур rGO/SnTe/rGO и rGO/Bi_2Te_3 с целью получения новых типов неохлаждаемых

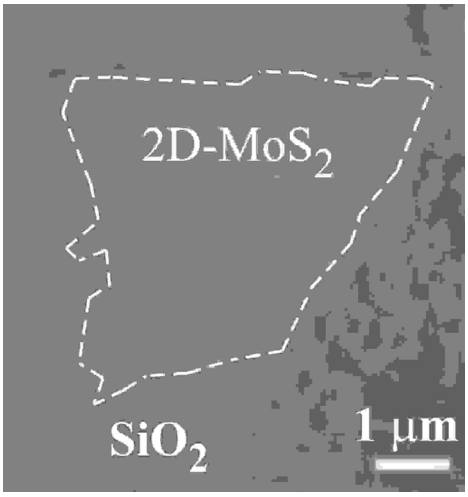


Рис. 1. *Одиночный малоразмерный фрагмент двумерного дисульфида молибдена (2D-MoS_2) в виде пластинки неправильной формы на поверхности подложки из окисленного кремния (SiO_2). Изображение получено с помощью оптического микроскопа [11].*

фотосенсорных устройств. По литературным данным, структуры с использованием 2D-слоев восстановленного оксида графена (rGO), халькогенидов платины, олова и висмута, азотзамещенного графена (C_3N) были изучены недостаточно. Например, для теллурида висмута в литературе описываются лишь структуры на основе отдельных индивидуальных наночастиц: нанопроволок Bi_2Te_3 [9] или нанопластинок Bi_2Te_3 [10]. Гетероструктуры из композиционных двумерных наночастиц SnTe/rGO, гетероструктур rGO/SnTe/rGO и rGO/Bi_2Te_3 известны не были.

Для характеризации состава, строения и оптических свойств исследованных 2D-материалов и структур использовались атомно-силовая (AFM) и сканирующая (SEM) микроскопия, энергодисперсионный микроанализ (EDX), рентгенофазовый анализ (RFA), рамановская и ИК-Фурье спектроскопия.

Синтез массивов 2D-материалов

Наноструктуры на основе 2D-Bi_2Te_3

Нами предложен и экспериментально реализован метод, позволяющий получать тонкие пластинки теллурида висмута с толщинами, приближающимися к предельно малым без использования дорогостоящего оборудования, высоких температур, дорогостоящих или токсичных дисперсионных сред. Двумерные наночастицы Bi_2Te_3 имеют структуру тонких листов, расположенных стопкой вдоль плоскости (006). В перпендикулярном направлении листы, по-видимому, не сохраняют ориентацию решетки объемного материала.

Анализ слоистого строения теллурида висмута показал, что в отличие от графита Bi_2Te состоит из повторяющихся блоков по пять слоев атомов в последовательности Te(1)–Bi–Te(2)–Bi–Te(1), а связь между блоками осуществляется Ван-дер-Ваальсовыми силами. Кроме того, связь Bi–Te(1) сильнее Bi–Te(2). При этом оказывается, что связь Bi–Te(2), несмотря на ковалентный характер, имеет энергию, ненамного превышающую связи Te(1)–Te(1) соседних блоков. Толщина блока, состоящего из пяти атомных слоев, лежит в пределах 1–1.5 нм, что указывает на принципиальную возможность расслаивания объемного теллурида висмута до таких предельно малых толщин. Наличие слабых связей позволяет ожидать достижения этих предельных толщин при сравнительно малом подводе энергии. Процесс диспергирования проводился в изопропиловом спирте без использования сложных диспергирующих агентов при температуре 30–45 °C. Подобранные температурные режимы позволили получить дисперсии теллурида висмута, устойчивые в течение десятков часов, с использованием простой лабораторной ультразвуковой ванны. Для формирования фоточувствительных элементов использовался метод drop-casting с нанесением на подложку со встречно-штыревыми контактами при температуре 45 °C. После каждого цикла нанесения образец высушивался в течение 1 минуты при 45 °C, затем выполнялся следующий цикл нанесения. В итоге были получены образцы фоторезисторов после 28, 140 и 180 циклов нанесения суспензии (*рис. 2*). После завершения процесса нанесения, полученные образцы окончательно высушивались в течение 4 часов при температуре 70 °C.

Исследование спектра поглощения частиц показало, что максимум поглощения суспензии 2D-Bi_2Te_3 расположен вблизи $\lambda \cong 3.2$ мкм, то есть в области 3–5 мкм среднего окна прозрачности земной атмосферы (*рис. 2c*).

Атомно-силовая микроскопия на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Maximus, проведенная для высушенных капель суспензии, перенесенной на поверхность пластины полированного кремния, показала, что суспензия состоит из отдельных пластинок Bi_2Te_3 со средним размером 200–300 нм и толщиной 2–2.5 нм (*рис. 3*).

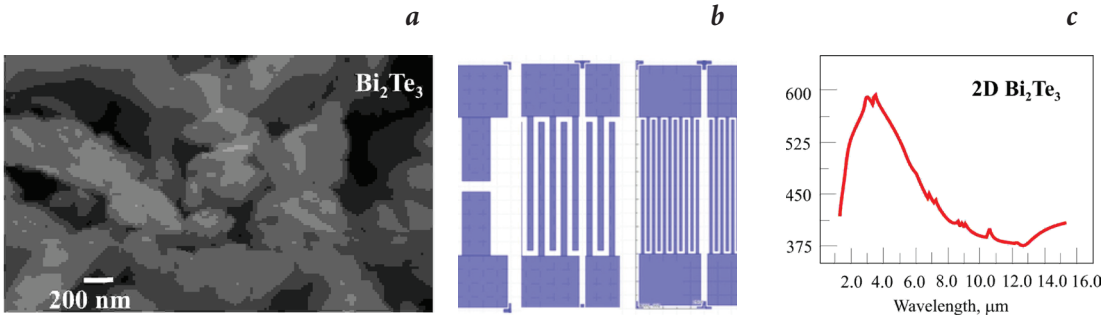


Рис. 2. *a – Сканирующая электронная микроскопия образца фоторезистора на основе Bi_2Te_3 после 140 циклов нанесения; b – встречно-штыревые контакты; c – ИК-спектр поглощения суспензии 2D-Bi_2Te_3 после диспергирования.*

Спектральные характеристики двумерных материалов на основе теллурида висмута возможно варьировать за счет изменения условий получения суспензий, в частности, за счет изменения состава диспергирующего агента. При исследованиях в качестве дисперсионных сред были выбраны этанол, бензиловый спирт, бутанол-1, бутанол-2, изоамиловый спирт, изопропанол, трет-бутанол, трифторэтанол и диметил формамид. Варьирование способа диспергирования осуществлялось путем использования двух диспергаторов: погружного (20 кГц, выходная мощность 50–60 Вт) и ультразвуковой ванны (35 кГц, выходная мощность 10 Вт). Время и мощность варьировались для получения устойчивых суспензий. Для контроля отличий в свойствах получаемых материалов использовался метод ИК-спектроскопии тонких слоев, нанесенных из суспензий. Спектры пропускания (*рис. 4*) записывали на ИК-Фурье спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 100 с приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом селенида цинка ZnSe. Изучение оптических свойств полученных слоев позволило экспериментально подтвердить зависимость спектра поглощения от условий получения слоев наночастиц теллурида висмута.

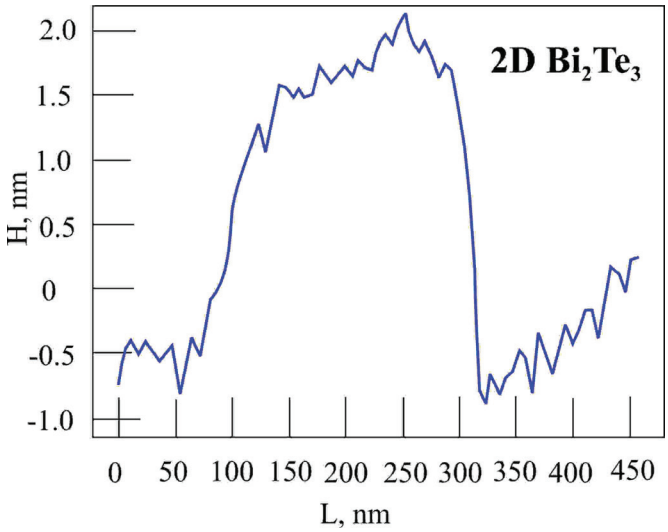


Рис. 3. *Профиль высот отдельной пластинки 2D-Bi_2Te_3, полученный с помощью атомно-силовой микроскопии [17].*

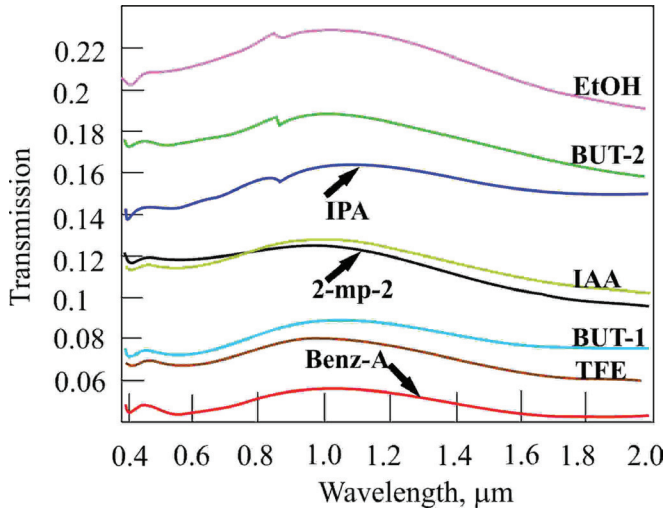


Рис. 4. *Спектры пропускания покрытий на стекле, полученных методом spin-coating из суспензий 2D-Bi_2Te_3 на основе различных дисперсионных сред: EtOH, BUT-2, IPA, IAA, 2-mp-2, BUT-1, TFE, Benz-A.*

Наноструктуры на основе 2D SnTe/rGO

Предварительно суспензия восстановленного оксида графена наносилась методом spin-coating на поверхность подложки со встречно-штыревыми электродами при скорости 1 500 об/мин и последовательно просушивалась после каждого нанесения. Затем подготовленная дисперсия наночастиц 2D-SnTe в изопропиловом спирте методом drop-casting наносилась на поверхность подложки с rGO. Спектр оптического поглощения и фотография поверхности SnTe/rGO, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, представлены на *рисунке 5*.

В спектральных зависимостях оптического поглощения структур SnTe/rGO наблюдаются области интенсивного поглощения в диапазоне 2–4 мкм с максимумом на длине волны $\lambda \cong 3$ мкм и в диапазоне 4–12 мкм, где расположено третье окно прозрачности земной атмосферы (*рис. 5b*).

Фотопроводимость в структурах на основе массивов двумерных rGO, Bi_2Te_3 и SnTe/rGO

Рамановская спектроскопия пленки SnTe на поверхности rGO с использованием излучения полупроводникового лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 10 мВт, обнаружившая наличие пиков на длинах волн 1 350 $см^{-1}$ (D) и 1 590 $см^{-1}$ (G) и пиков и пиков на длинах волн 2 680 $см^{-1}$, 2 940 $см^{-1}$ и 3 190 $см^{-1}$ (2D), подтвердила, что на поверхности образцов сформировано покрытие, включающее ультра-

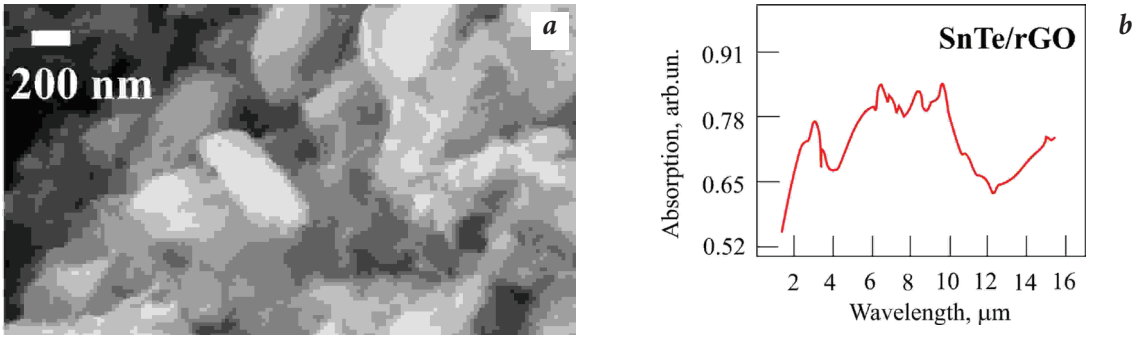


Рис. 5. *a – Сканирующая электронная микроскопия образца фоторезистора на основе SnTe/rGO после 45 циклов нанесения суспензии SnTe; b – ИК-спектр поглощения.*

тонкую нанокристаллическую пленку теллурида олова и восстановленный оксид графена. Результаты сканирующей электронной микроскопии свидетельствовали, что покрытия целиком закрывают подложку и представляют собой произвольно ориентированные 2D-пластинки теллурида олова и деформированные листы восстановленного оксида графена.

Аналогичные исследования проводились для образцов Bi_2Te_3, нанесенных на поверхность подложки из оксида алюминия. Сканирующая электронная микроскопия образцов показывает, что на всех образцах на поверхности подложки формируется рыхлое покрытие из пластинок теллурида висмута, ориентированных произвольным образом и целиком закрывающее подложку. При росте числа циклов нанесения меняется только толщина материала. Спектры комбинационного рассеяния в целом соответствуют теллуриду висмута. Данные энергодисперсионного и рентгенофазового анализа указывают, что основным материалом покрытий являются двумерные наночастицы теллурида висмута, возможно, содержащие на поверхности монослои оксида.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) описанных образцов представлены на *рисунке 6*. Для теллурида висмута ВАХ в диапазоне напряжений 0÷5 В в целом имеют линейный характер, при больших напряжениях на ВАХ наблюдается нелинейность, характерная для образцов теллурида висмута, полученных методом эксфолиации [12]. В целом, для темновых ВАХ у всех образцов при комнатной температуре и температуре жидкого азота наблюдается ожидаемое увеличение сопротивления при охлаждении. При засветке лазером (650 нм) никаких изменений в ВАХ у образцов не происходит. При засветке образцов модельным АЧТ (2 800 К) наблюдается изменение в ВАХ у образцов, изготовленных при 140 и 180 циклах нанесения, при этом максимальный фототок, вычисленный по разнице между темновым током и током при засветке, зарегистрирован для образца, изготовленного при 180 циклах нанесения при комнатной температуре. Отметим, что при меньшем количестве циклов при комнатной температуре наблюдается меньший фототок.

Синтезированные новые фоточувствительные элементы на основе массивов произвольно ориентированных 2D-нанослоев Bi_2Te_3 и двумерных гетероструктур SnTe/rGO демонстрируют фотоотклик как при температуре жидкого азота, так и при комнатной температуре.

Для образцов теллурида висмута, полученных эпитаксиальным методом, как правило, в области температур 50–100 К наблюдается повышение проводимости и, соответственно, повышение фототока при засветке по мере снижения температуры [13]. На образцах, полученных в данной работе, напротив, повышение фототока воспроизводимо наблюдается при повышении температуры.

Фототранзисторы с проводящим каналом на основе 2D-материалов

Использование исследуемых 2D-материалов и структур в качестве проводящих сред в каналах полевых транзисторов (FET) позволяет получить дополнительные сведения о процессах переноса носителей зарядов, обусловленных ограниченной размерностью.

Выбор архитектуры FET для этих целей проводился с учетом особенностей технологии синтеза двумерного материала и на основании обзоров устройства и свойств двумерных нано- и фототранзисторов, выполненных при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-20080 [3, 5].

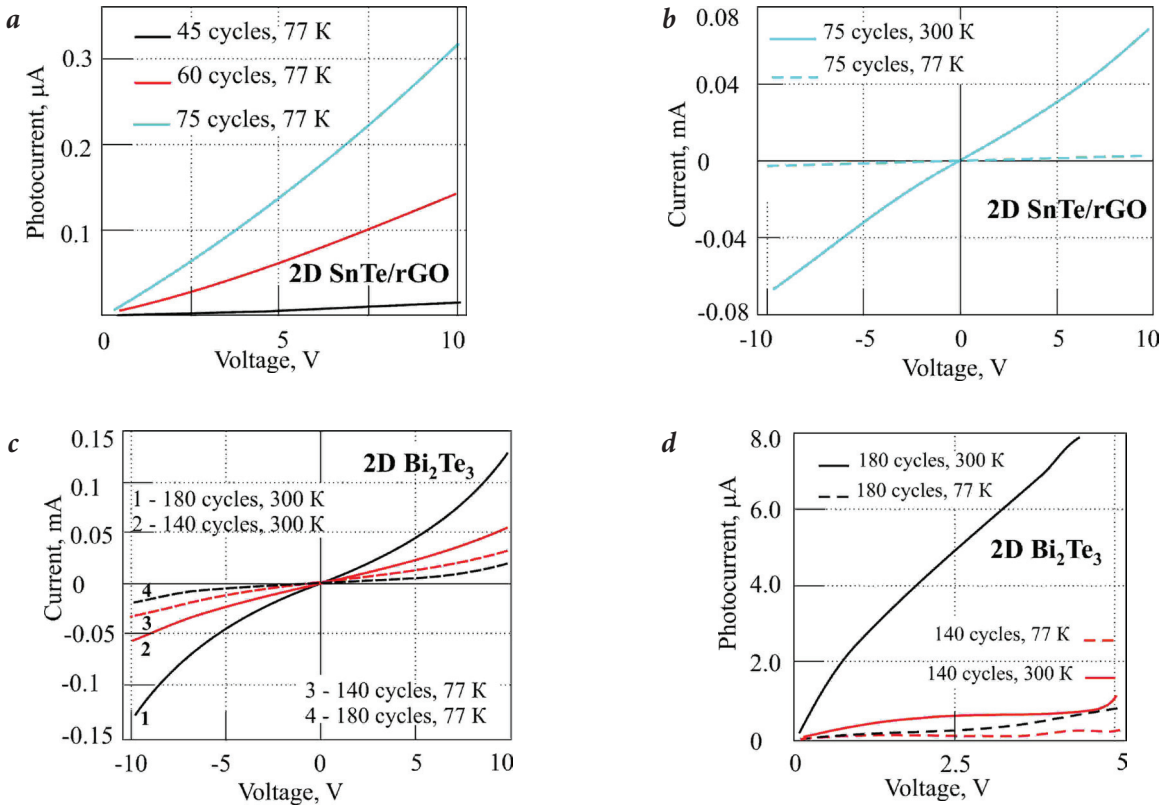


Рис. 6. *Зависимости тока в отсутствии освещения и фототока в образцах с архитектурой 2D-SnTe/rGO и 2D-Bi_2Te_3 при T=77 K и T=300 K; на графиках указано число циклов осаждения теллурида олова и теллурида висмута: a – при засветке от АЧТ (2 800 K); b – без освещения (темновой режим); c – без освещения (темновой режим); d – при засветке от АЧТ (2 800 K) [17].*

Структурно полевые транзисторы на основе двумерных 2D-материалов не отличаются от таковых на основе обычных объемных 3D-материалов. В общем виде их структуру можно представить в виде плоского конденсатора, между обкладками которого (верхний и нижний полевые электроды) в диэлектрической среде располагается слой 2D-материала, являющийся токопроводящим каналом (*рис. 7*). Обкладки играют роль затвора, управляющего проводимостью канала.

Основные типы полевых транзисторов с использованием графена и графеноподобных структур и материалов, описанные в работах [3, 5], представлены на *рисунке 8*.

Для наших исследований наиболее удобным оказалась архитектура с нижним полевым электродом, показанная на *рисунках 8a, g, h, i*. Металлические электроды в такой структуре изготавливаются до этапа синтеза двумерных материалов проводящего канала методом магнетронного нанесения золота Au (100 нм) с подслоем титана Ti (20 нм). Было проведено исследование структур на основе массивов двумерных rGO, Bi_2Te_3, SnTe/rGO, rGO/(SnTe+rGO) и Bi_2Te_3/rGO, используемых в качестве материалов канала FET (*рис. 9*). Слои суспензии восстановленного оксида графена наносили методом spin-coating при скорости 1 500 об/мин, последовательно просушивая после каждого нанесения. Слои суспензии наночастиц теллурида висмута и композиционных наночастиц теллурида олова на поверхности восстановленного оксида графена наносили при скорости 2 000 об/мин, последовательно просушивая после каждого нанесения. После окончания всех циклов нанесения все образцы окончательно высушивались в течение 4 часов при 60 °C. Важно отметить, что во всех изготовленных гетероструктурах контакт золотых электродов был только с поверхностью восстановленного оксида графена, а двумерные теллуриды (2D-SnTe и 2D-Bi_2Te_3) играли

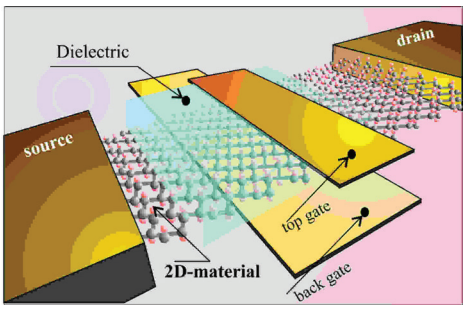


Рис. 7. *Обобщенная структура полевого (FET) транзистора с изолированным затвором на основе 2D-материала [3].*

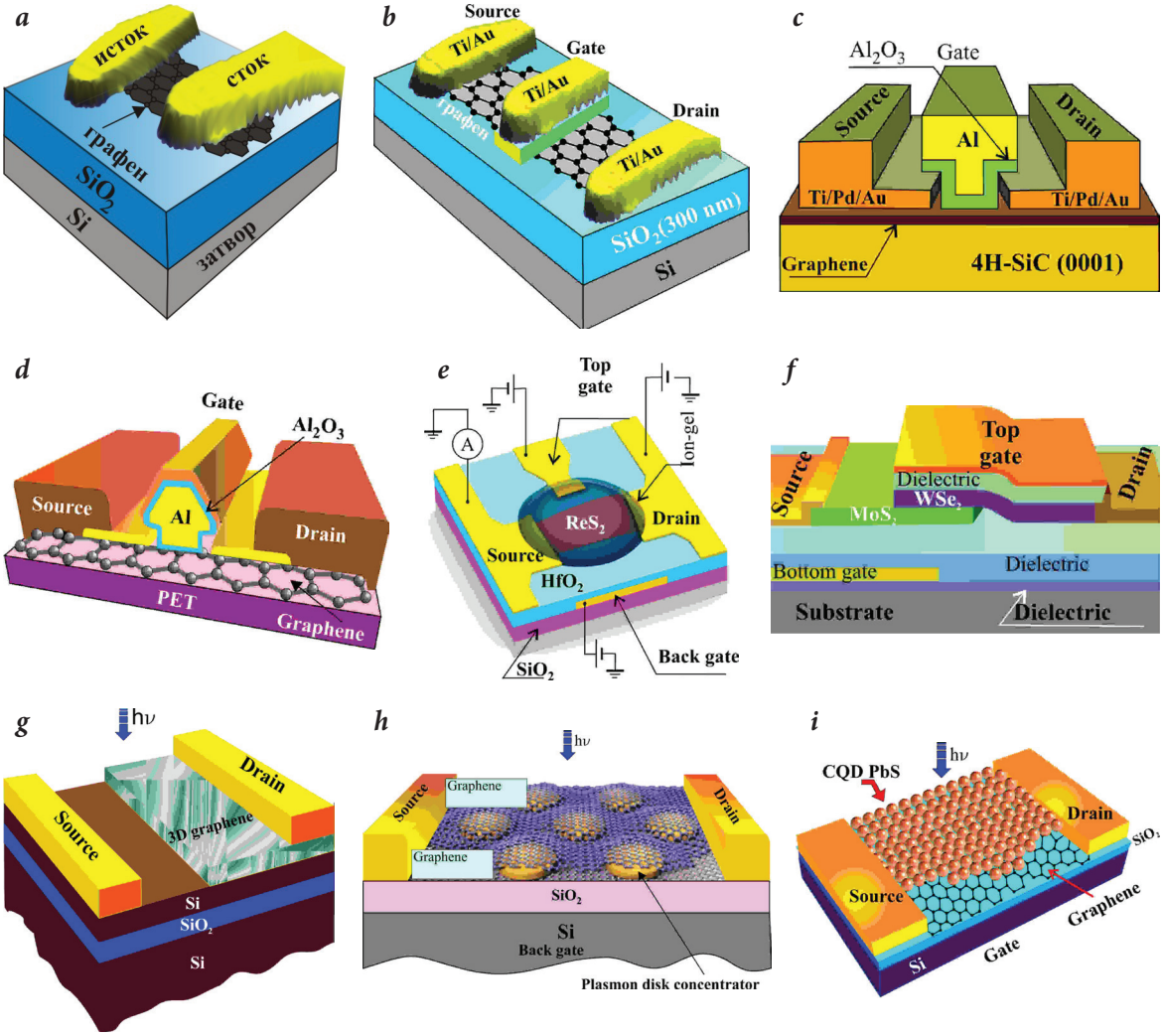


Рис. 8. Архитектуры полевых транзисторов на основе структур и материалов ограниченной размерности [3, 5]: a – первый полевой транзистор на основе графена (GFET) с нижним полевым электродом; b – FET на основе графена с верхним полевым электродом с диоксидом кремния в качестве подзатворного диэлектрика; c – высокочастотный FET на основе графена с подложкой из 4H–SiC; d – FET на основе графена на гибкой подложке из полиэтилентерефталата; e – FET на основе ReS_2 с полевым затвором из полимера; f – туннельный транзистор с вертикальной гетеропарой WSe_2/MoS_2 (VH-TFET); g – FET на основе гетероструктуры Si/3D-графен; h – фототранзисторы с плазмонными дисковыми концентраторами, расположенными между слоями графена [3]; i – FET на основе графена, декорированного квантовыми точками PbS [3].

роль «декорирующих» слоев в гетероструктурах.

Исследование фотоотклика транзисторной структуры на основе восстановленного оксида графена (rGO) показало увеличение тока при засветке от абсолютно черного тела с температурой, соответствующей излучению средневолнового ИК-диапазона, по сравнению с темновым током. При засветке лампой видимого диапазона и лазерами коротковолнового ИК-диапазона, напротив, наблюдается снижение тока относительного темнового (*рис. 10а*).

Более сложный характер зависимости тока от напряжения на затворе демонстрирует образец фототранзистора на основе 2D-частиц теллурида висмута.

Темновой ток в диапазоне напряжений на затворе 5.5–6.0 В меняет знак, симбатно ему ведет себя ток при засветке от лампы видимого диапазона и лазера 1 310 нм, при этом при одинаковых значениях напряжения на затворе в диапазоне от 2 до 5.5 В ток при засветке от обоих источников превышает темновой ток. В диапазоне напряжений на затворе от 6 до 10 В, напротив, значения темнового тока по абсолютному значению превышают значения тока засветки от лампы видимого диапазона и лазера 1 310 нм (*рис. 10б*).

Существенные отличия наблюдаются для тока при засветке от абсолютно черного тела с температурой, соответствующей излучению средневолнового ИК-диапазона, и лазера 1 550 нм во всём диапазоне напряжений

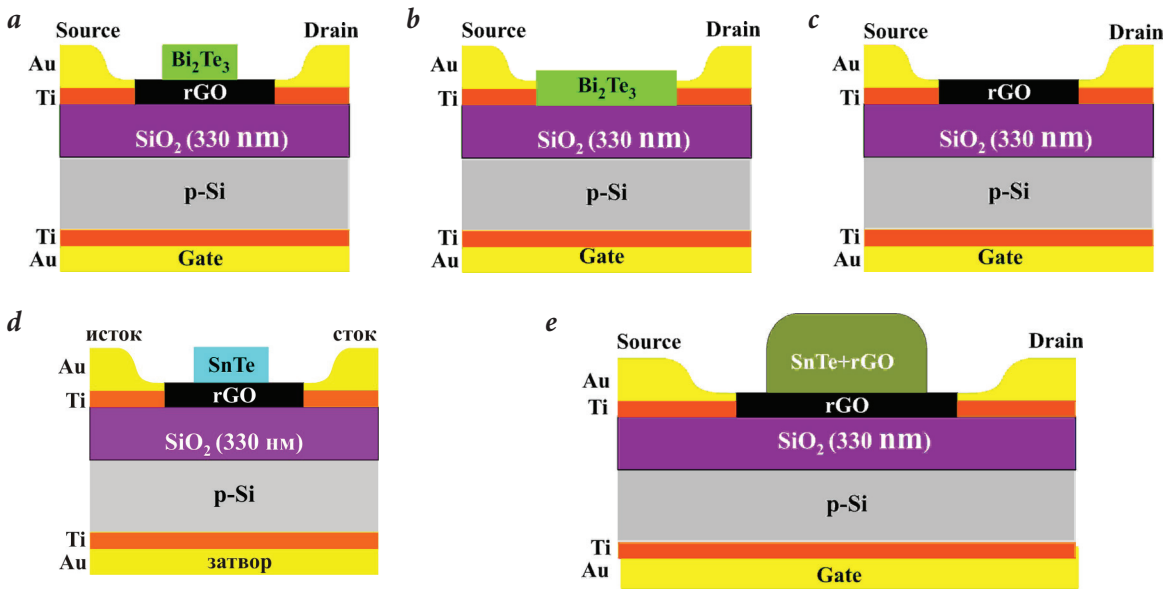


Рис. 9. Архитектуры FET с проводящим каналом на основе массивов двумерных частиц: a – rGO/Bi_2Te_3; b – Bi_2Te_3; c – rGO; d – rGO/SnTe; e – rGO/(rGO+SnTe) [16].

на затворе от 2 до 10 В, где он существенно выше темнового тока (*рис. 10b*).

В случае гетероструктуры на основе rGO/2D-Bi_2Te_3 зависимости фототока от напряжения на затворе существенно отличаются от таковых для фототранзисторов на индивидуальных материалах на основе восстановленного оксида графена и 2D-Bi_2Te_3. При засветке лампой видимого диапазона, лазерами коротковолнового ИК-диапазона и засветке от абсолютно черного тела с температурой, соответствующей излучению средневолнового ИК-диапазона, по сравнению с темновым током наблюдается увеличение тока засветки относительного темнового тока во всём диапазоне напряжений на затворе от –10 до 10 В (*рис. 10c*).

Описанные выше существенные отличия в поведении изготовленных структур требуют дальнейшего более подробного изучения, вместе с тем наблюдаемые эффекты дают принципиальную возможность создания нового типа фотоприемных устройств с управляемой спектральной чувствительностью для применения в технике ИК-видения.

Поиск новых двумерных материалов, потенциально пригодных для детектирования ИК излучения, по-прежнему остается важной задачей ИК-фотосенсорики. Последнее время всё большее внимание исследователей привлекают халькогениды благородных металлов и производные графена и графеноподобных материалов.

Оптическое поглощение диселенида платины ($PtSe_2$) и азотзамещенного графена (C_3N)

В 2017 г. была обнаружена фоточувствительность $PtSe_2$ к ИК-излучению в области длин волн 3–5 мкм. Не-

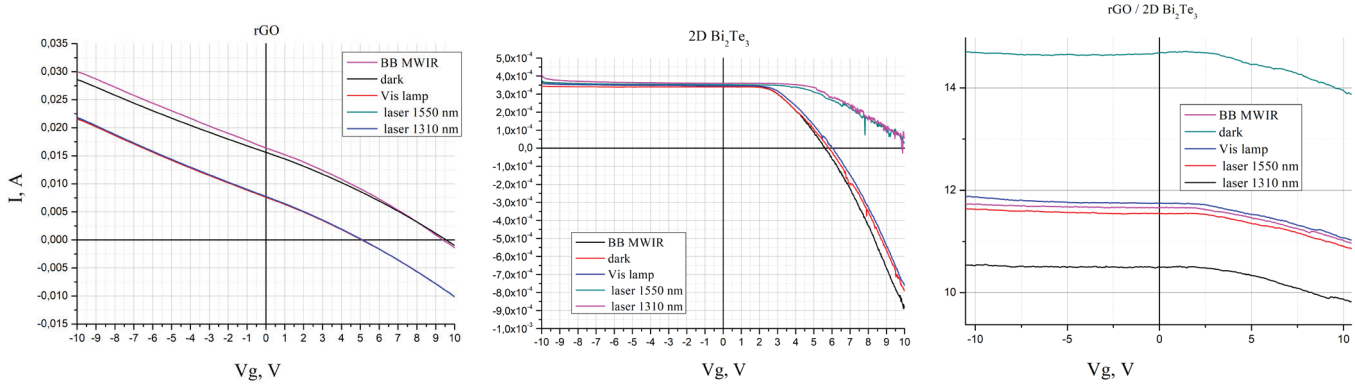


Рис. 10. Зависимости фототока в фототранзисторе с проводящим каналом из различных 2D-материалов. Цвет кривых соответствует типу источника засветки [16].

смотря на приведенные в литературе данные о подвижности носителей и о ширине запрещенной зоны бислоя селенида платины, а также экспериментально отмеченного повышения фототока при засветке излучением вплоть до 10 мкм, в литературе пока отсутствуют расчетные и экспериментальные зависимости спектров поглощения для монослоев селенида платины 2D-$PtSe_2$. Нами был выполнен расчет спектра поглощения отдельного монослоя $PtSe_2$ с использованием метода Хартри – Фока с тремя поправками Гримма (HF-3c). Расчет выполнен с помощью программного средства Orca (ver. 4.2.1). Моделирование 2D-слоя $PtSe_2$ проводилось с использованием программного средства Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA). В качестве исходной элементарной ячейки использовались параметры *a*, *b*=3.761 Å, *c*=6.118 Å; α, β=90°, γ=120°. На расчетном спектре (*рис. 11*) наблюдается значительная область поглощения оптического излучения в области 9–11 мкм, что соответствует области роста фототока, наблюдаемого в работе [15]. Таким образом, полученные расчетные результаты в целом коррелируют с ранее описанными в литературе функциональными свойствами.

Расчет спектральной зависимости поглощения для C_3N также выполнялся методом HF-3c с использованием программных средств Orca (ver. 4.2.1) и VESTA. В качестве исходной элементарной ячейки использовались параметры *a*, *b*, *c*=5.363 Å; α=143.652°, β=100.802°, γ=90.409°.

На расчетном спектре (*рис. 12*) видно значительное поглощение оптического излучения в области длин волн 5–10 мкм, что открывает возможность создания фотоприемника на этом двумерном материале для среднего и длинноволнового ИК-диапазонов электромагнитного излучения.

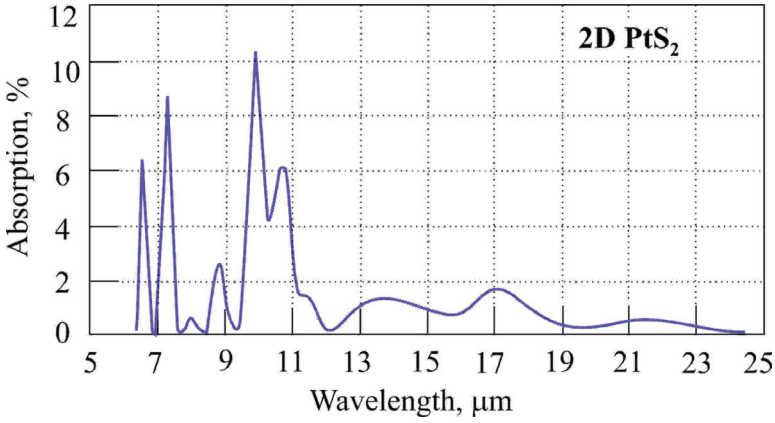


Рис. 11. *Рассчитанный спектр поглощения монослоя 2D-$PtSe_2$.*

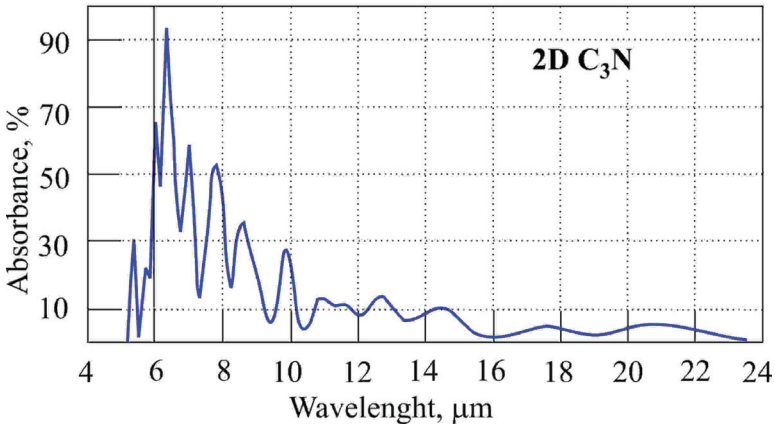


Рис. 12. *Рассчитанный спектр поглощения монослоя 2D-C_3N.*

Заключение

В работе продемонстрированы перспективы применения квазидвумерых слоев из элементов IV, V, VI и VIII групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева, таких как восстановленный оксид графена (rGO), теллурид олова (SnTe), теллурид висмута (Bi_2Te_3), селенид платины ($PtSe_2$), материал на основе азот-замещенного графена (C_3N),для создания фотосенсоров видимого и коротковолнового ИК-диапазона спектра, работающие при комнатной температуре.

Впервые синтезированы новые фоточувствительные элементы на основе массивов произвольно ориентированных 2D-нанослоев Bi_2Te_3 и восстановленного оксида графена, гетероструктур из композиционных двумерных наночастиц SnTe/rGO, гетероструктур rGO/(SnTe+rGO) и rGO/Bi_2Te_3, проявляющие при *T*=300 К фоточувствительность как по отношению к абсолютно черному телу с температурой, соответствующей излучению средневолнового ИК-диапазона, так и по отношению к засветке от лазерного источника видимого света.

Предложенный технологический подход не требует высоковакуумного эпитаксиального оборудования и отличается относительной простотой процесса получения суспензий и получения фотосенсорных слоев, дает возможность в будущем изготавливать дешевые широкоспектральные фотосенсоры.

Обнаружен ранее не описанный в литературе эффект, проявляющийся в различном поведении фототока при засветке от разных источников при приложении различных напряжений на затворе фототранзистора. Обнаруженный эффект открывает принципиальную возможность создания нового типа фотоприемных устройств с управляемой спектральной чувствительностью для применения в технике ИК-видения.

Литература

1. ***T.R. Glavin, R. Rao, V. Varshney, E. Bianco, A. Apte, A. Roy, E. Ringe, P.M. Ajayan.***
Adv. Mater., 2020, **32**(7), 1904302.
DOI: 10.1002/adma.201904302.
2. ***В.П. Пономаренко, В.С. Попов, С.В. Попов, Е.Л. Чепурнов***
Успехи прикладной физики, 2019, **7**(1), 10.
3. ***В.П. Пономаренко, В.С. Попов, С.В. Попов***
Успехи прикладной физики, 2020, **8**(1), 33.
4. ***В.П. Пономаренко, В.С. Попов, С.В. Попов***
Успехи прикладной физики, 2021, **9**(1), 25.
DOI: 10.51368/2307-4469-2021-9-1-25-67.
5. ***В.С. Попов, В.П. Пономаренко, С.В. Попов***
Успехи прикладной физики, 2022, **10**(2), 144.
DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-2-144-169.
6. ***Y. Fang, A. Armin, P. Meredith, J. Huang***
Nat. Photonics, 2019, **13**(1), 1. DOI: 10.1038/s41566-018-0288-z.
7. ***K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto***
Science, 2016, **353**, 6298. DOI: 10.1126/science.aac9439.
8. ***Q. Guo, C. Li, B. Deng, S. Yuan, F. Guinea, F. Xia***
ACS Photonics, 2017, **4,** 2989.
DOI: 10.1021/acsphotonics.7b00547.
9. ***D. Park, K. Jeong, I. Maeng, D. Kim, H. Kwon, S.-B. Hong, J.-H. Kim, C.-S. Kee, C. Kang, M.-H. Cho***
Adv. Opt. Mater, 2019, **7**(7), 1900621.
DOI: 10.1002/adom.201900621.
10. ***J.L.Liu, H. Wang, X. Li, H. Chen, Z.K. Zhang, W.W. Pan, G.Q. Luo, C.L. Yuan, Y.L. Ren, W. Lei***
J. Alloy. Compd., 2019, **798**, 656.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.05.299.
11. ***Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх***
УФН, 2018, **188**(1), 4.
DOI: 10.3367/UFNr.2017.02.038065.
12. ***D. Teweldebrhan, V. Goyal, A.A. Balandin***
Nano Lett., 2010, **10**, 1209. DOI: 10.1021/nl903590b.
13. ***T.-T. Kang, P.-P. Chen***
J. Appl. Phys., 2019, **126**, 083103. DOI: 10.1063/1.5099026.
14. ***C.-H. Yeh, Z.-Y. Liang, Y.-C. Lin, T.-L. Wu, T. Fan, Y.-C. Chu, C.-H. Ma, Y.-C. Liu, Y.-H. Chu, K. Suenaga, P.-W. Chiu.***
ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, **9**, 36181.
DOI: 10.1021/acsami.7b10892.
15. ***X. Yu, P. Yu, D. Wu, B. Singh, Q. Zeng, J. Lin, K. Suenaga, Z. Liu, Q.J. Wang***
Nat. Commun., 2018, **9**, 1545.
DOI: 10.1038/s41467-018-03935-0.
16. ***О.А. Сапцова, Н.А. Лаврентьев, В.А. Малыгин, Е.В. Мирофянченко, А.Е. Мирофянченко, В.П. Пономаренко, В.С. Попов***
Прикладная физика, 2023, **1** (в печати).
17. ***В.С. Попов, А.В. Егоров, В.П. Пономаренко***
Прикладная физика, 2020, №5, 50.

English

2D Quantum Photosensory*

Victor S. Popov
Enterprise "RD&P Center "Orion"
9 Kosinskaya Str.,
Moscow, 111538, Russia
popov.vs@mipt.ru

Vladimir P. Ponomarenko
Professor,
Enterprise "RD&P Center "Orion"
9 Kosinskaya Str.,
Moscow, 111538, Russia
orion@orion-ir.ru

Sergey V. Popov
JSC "Shvabe"
9 Kosinskaya Str., Moscow, 111538,
Russia
popov.vs@mipt.ru

Abstract

The structure and main parameters of photosensor structures based on quasi-two-dimensional layers of elements of groups IV, V, VI and VIII of D.I. Mendeleev, such as reduced graphene oxide (rGO), tin telluride (SnTe), bismuth telluride (Bi_2Te_3), platinum selenide ($PtSe_2$), material based on nitrogen-substituted graphene (C_3N) are described. New photosensitive elements based on arrays of arbitrarily oriented 2D-Bi_2Te_3 and reduced graphene oxide (rGO) nanolayers, heterostructures from composite two-dimensional SnTe/rGO nanoparticles, rGO/(SnTe+rGO) and rGO/Bi_2Te_3 heterostructures have been synthesized for the first time. On the synthesized elements, photosensitivity is implemented in various areas of electromagnetic radiation. Based on the rGO and 2D-Bi_2Te_3, a field-effect phototransistors were fabricated, in which the effect of the dependence of the shape of the Ids(Vg) curves on illumination by various radiation sources was discovered for the first time, which opens up prospects for creating photosensors with voltage-controlled spectral sensitivity.

Keywords: 2D crystals, graphene, dichalcogenides, nanocrystal, heterostructure, photosensitivity.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-20080).*

Images & Tables

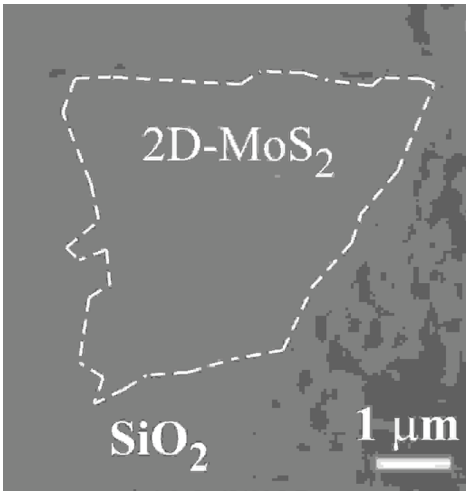


Fig. 1. Single 2D-MoS_2 on SiO_2 substrate [11].

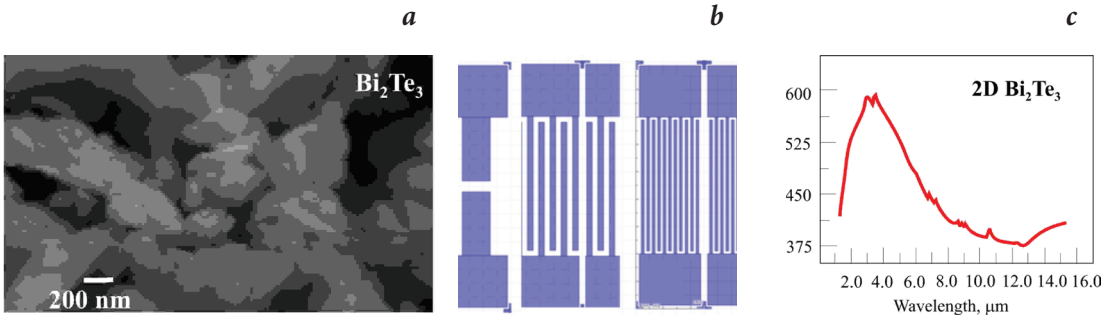


Fig. 2. a – SEM of Bi_2Te_3 based photoresistor (140 cycles of deposition); b –interdigitated electrodes; c – IR absorbance of 2D-Bi_2Te_3 after exfoliation.

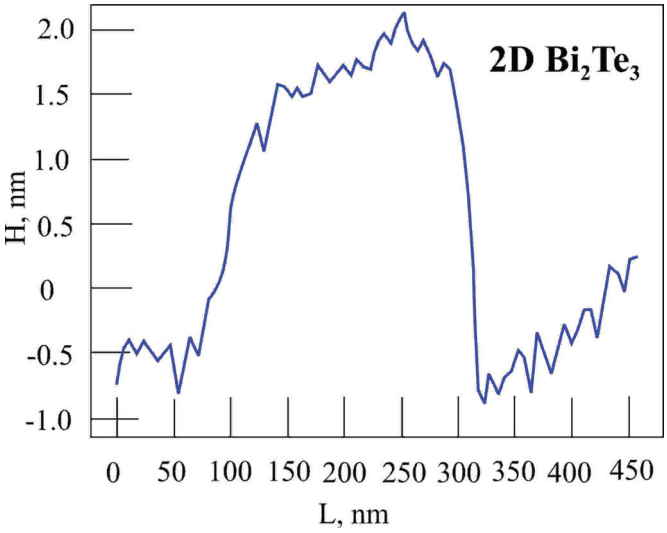


Fig. 3. AFM of single 2D-Bi_2Te_3 nanoparticles [17].

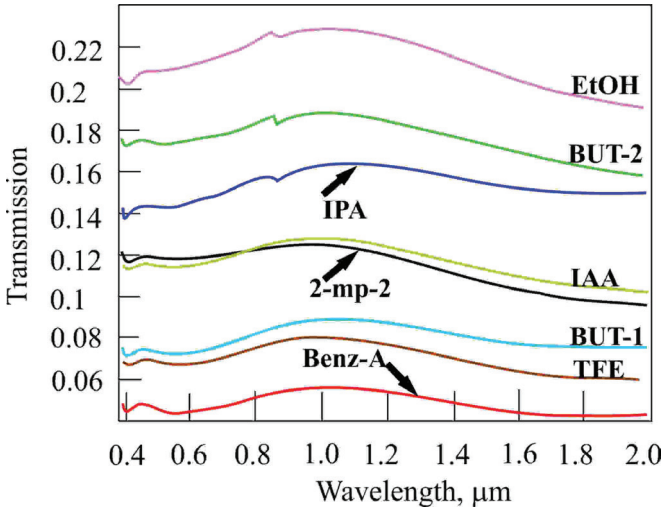


Fig. 4. *IR transmition spectrums of 2D-Bi_2Te_3 layers spin-coated on glass substrate using different organic solvents: EtOH, BUT-2, IPA, IAA, 2-mp-2, BUT-1, TFE, Benz-A*

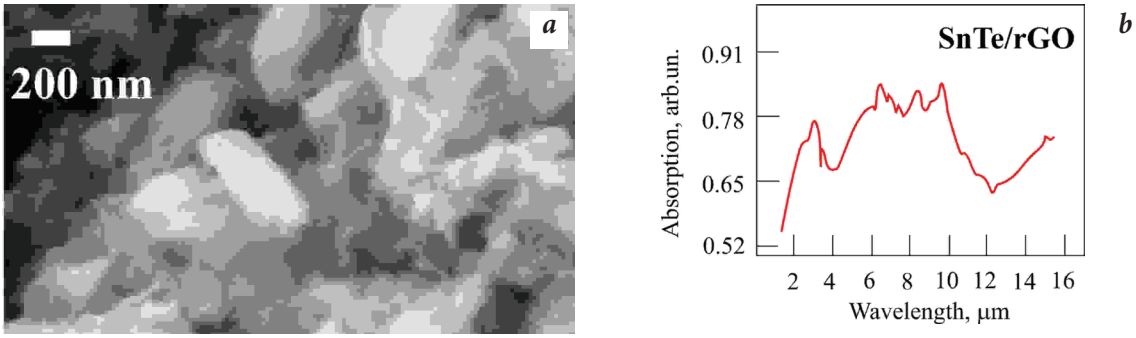


Fig. 5. *a – SEM of SnTe/rGO based photoresistor (45 cycles of deposition); b – IR absorbance.*

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-117-01-73-88 № 1 (117) январь–март 2023 г.

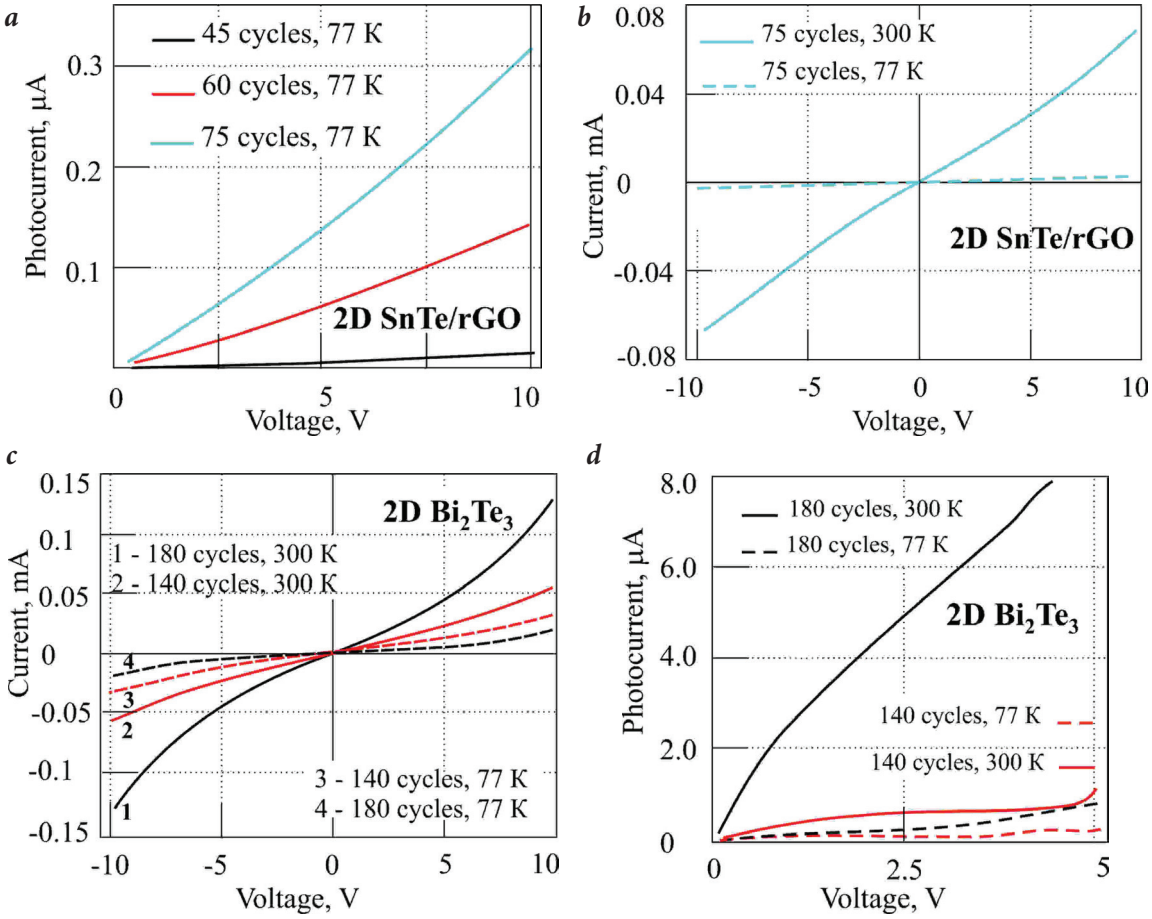


Fig. 6. *Current vs voltage of 2D-SnTe/rGO u 2D-Bi_2Te_3 photosensors at T=77 K and T=300 K; numbers of deposition cycles shown on fig.: a – under BB radiation (2 800 K); b – dark; c – dark; d – under BB radiation (2 800 K) [17].*

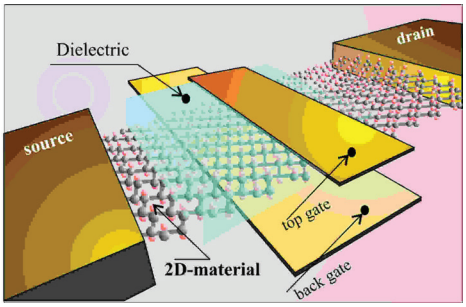


Fig. 7. *Field-effect transistor (FET) based on 2D materials [3].*

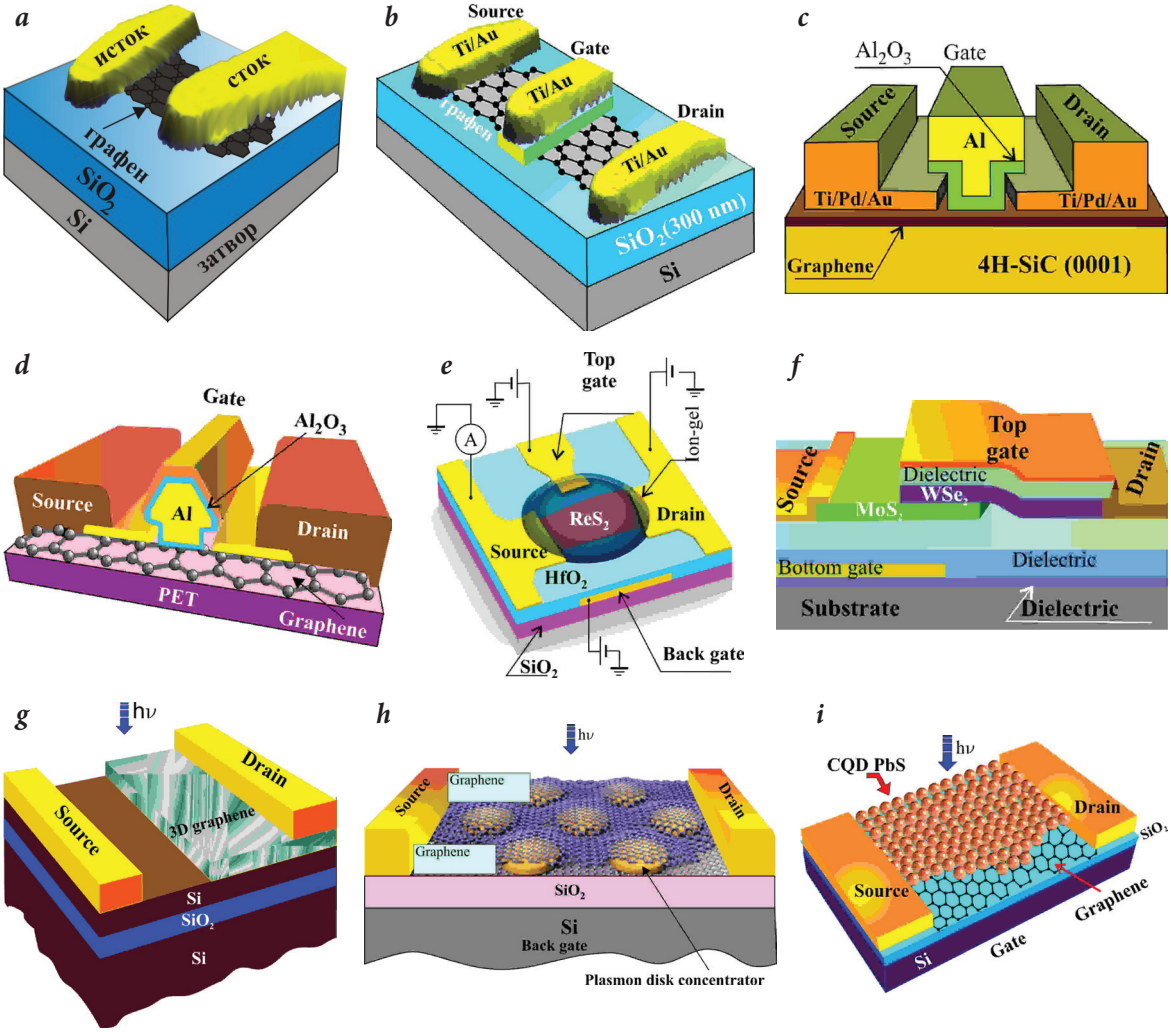


Fig. 8. FET structures [3, 5].

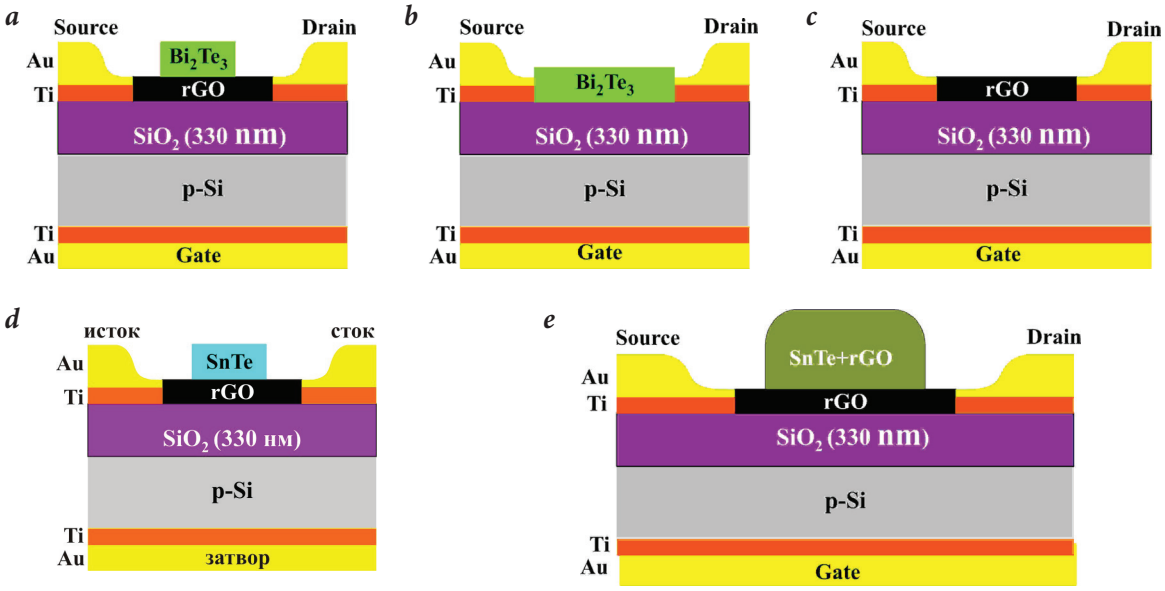


Fig. 9. FET structures based on 2D materials: a – rGO/Bi_2Te_3; b – Bi_2Te_3; c – rGO; d – rGO/SnTe; e – rGO/(rGO+SnTe) [16].

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-117-01-73-88 № 1 (117) январь–март 2023 г.

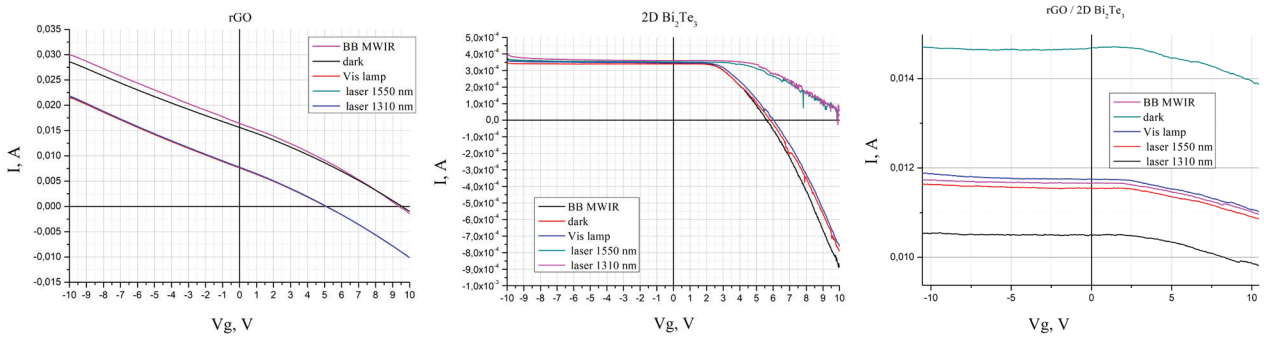


Fig. 10. *Photocurrent vs gate voltage based on designed 2D materials [16].*

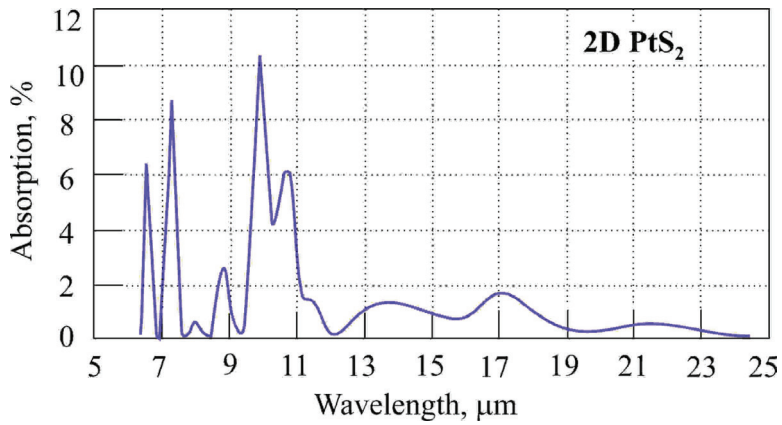


Fig. 11. *Absorption spectrum of 2D-$PtSe_2$ monolayer.*

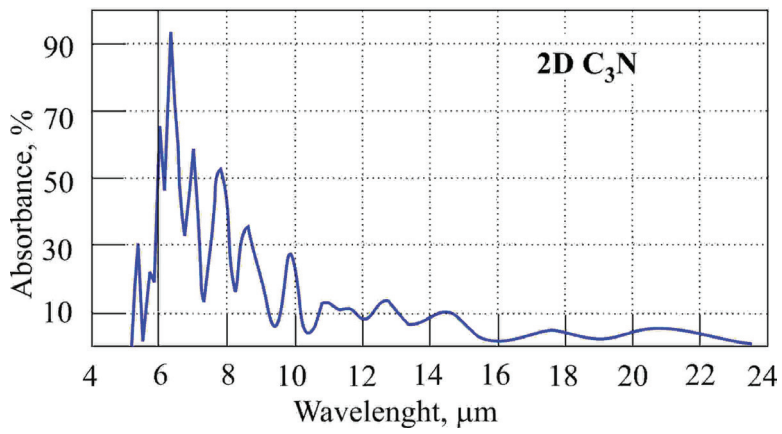


Fig. 12. *Absorption spectrum of 2D-C_3N monolayer.*

References

1. ***T.R. Glavin, R. Rao, V. Varshney, E. Bianco, A. Apte, A. Roy, E. Ringe, P.M. Ajayan.***
Adv. Mater., 2020, **32**(7), 1904302.
DOI: 10.1002/adma.201904302.
2. ***V.P. Ponomarenko, V.S. Popov, S.V. Popov, E.L. Chepurnov***
J. Commun. Technol. Electron., 2020, **65**(9), 1062.
DOI: 10.1134/S1064226920090090.
3. ***V.P. Ponomarenko, V.S. Popov, S.V. Popov***
J. Commun. Technol. Electron., 2022, **67**(9), 1134.
DOI:10.1134/S1064226922090121.
4. ***V.P. Ponomarenko, V.S. Popov, S.V. Popov***
J. Commun. Technol. Electron., 2022, **67**(Suppl. 1), S1.
DOI: 10.1134/S106422692213006X.
5. ***V.S. Popov, V.P. Ponomarenko, S.V. Popov***
J. Commun. Technol. Electron., 2022, **67**(9), 1152.
DOI: 10.1134/S1064226922090133.
6. ***Y. Fang, A. Armin, P. Meredith, J. Huang***
Nat. Photonics, 2019, **13**(1), 1. DOI: 10.1038/s41566-018-0288-z.
7. ***K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto***
Science, 2016, **353**, 6298. DOI: 10.1126/science.aac9439.
8. ***Q. Guo, C. Li, B. Deng, S. Yuan, F. Guinea, F. Xia***
ACS Photonics, 2017, **4,** 2989.
DOI: 10.1021/acsphotonics.7b00547.
9. ***D. Park, K. Jeong, I. Maeng, D. Kim, H. Kwon, S.-B. Hong, J.-H. Kim, C.-S. Kee, C. Kang, M.-H. Cho***
Adv. Opt. Mater, 2019, **7**(7), 1900621.
DOI: 10.1002/adom.201900621.
10. ***J.L.Liu, H. Wang, X. Li, H. Chen, Z.K. Zhang, W.W. Pan, G.Q. Luo, C.L. Yuan, Y.L. Ren, W. Lei***
J. Alloy. Compd., 2019, **798**, 656.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.05.299.
11. ***L.A. Chernozatonskii, A.A. Artyukh***
Physics-Uspekhi, 2018, **61**(1), 2.
DOI: 10.3367/UFNe.2017.02.038065.
12. ***D. Teweldebrhan, V. Goyal, A.A. Balandin***
Nano Lett., 2010, **10**, 1209. DOI: 10.1021/nl903590b.
13. ***T.-T. Kang, P.-P. Chen***
J. Appl. Phys., 2019, **126**, 083103.
DOI: 10.1063/1.5099026.
14. ***C.-H. Yeh, Z.-Y. Liang, Y.-C. Lin, T.-L. Wu, T. Fan, Y.-C. Chu, C.-H. Ma, Y.-C. Liu, Y.-H. Chu, K. Suenaga, P.-W. Chiu.***
ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, **9**, 36181.
DOI: 10.1021/acsami.7b10892.
15. ***X. Yu, P. Yu, D. Wu, B. Singh, Q. Zeng, J. Lin, K. Suenaga, Z. Liu, Q.J. Wang***
Nat. Commun., 2018, **9**, 1545.
DOI: 10.1038/s41467-018-03935-0.
16. ***O.A. Saptsova, N.A. Lavrentiev, V.A. Malygin, E.V. Mirofyanchenko, A.E. Mirofyanchenko, V.P. Ponomarenko, V.S. Popov***
Applied Physics, 2023, №1 (in print).
17. ***V.S. Popov, A.V. Egorov, V.P. Ponomarenko***
J. Commun. Technol. Electron., 2021, **66**(9), 1092.
DOI: 10.1134/S106422692109014X.

ИК-фотодетекторы на основе коллоидных квантовых точек халькогенидов свинца и ртути*

В.Ф. Разумов, С.Б. Бричкин

Разработаны методы высокотемпературного коллоидного синтеза нанокристаллов PbS, HgSe, HgTe, проведен детальный анализ химического состава ядер и оболочек этих нанокристаллов и созданы лабораторные образцы фотодетекторов ближнего и среднего ИК-диапазона на их основе.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, халькогениды свинца и ртути, ИК-фотодетекторы.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-20062).*

Введение

Для современных средств ИК-визуализации большой интерес представляют ближневолновой (0.8–2 мкм), средневолновой (3–5 мкм) и длинноволновой (8–12 мкм) диапазоны, которые являются окнами прозрачности атмосферы. На сегодняшний день устройства формирования ИК-изображения, основанные на объемных и квантово-размерных эпитаксиальных материалах, доминируют на рынке. Такие полупроводниковые детекторы обеспечивают достаточно высокую чувствительность и быстродействие, но требуют охлаждения до низких температур [1], громоздки и довольно дороги [2].

В последнее десятилетие проводятся активные исследования систем ИК-визуализации, основные направления которых связаны с повышением рабочей температуры и использованием более дешевых материалов и технологий [3]. ИК-фотодетекторы на полупроводниковых коллоидных квантовых точках (ККТ) вызывают большой интерес, так как они являются удобной и достаточно недорогой альтернативой существующим системам [4].

В данной работе представлены результаты исследований методов высокотемпературного коллоидного синтеза нанокристаллов селенида ртути HgSe, теллурида ртути HgTe и сульфида свинца PbS и изучения лабораторных образцов ИК-фотодетекторов ближнего и среднего ИК-диапазона в спектральной области от 0.7 до 3 мкм.

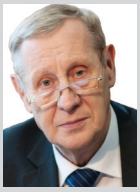
Результаты и обсуждение

ККТ сульфидов, селенидов и теллуридов свинца и ртути позволяют перекрыть широкий спектральный диапазон от видимого до инфракрасного света, в том числе ближний и средневолновый ИК-диапазон от 0.8 до 5 мкм [5, 6], который имеет большое практическое значение для волоконно-оптических линий связи, приборов ночного видения, а также широко используется в пирометрах и газовых анализаторах, контролирующих уровень различных загрязнений.

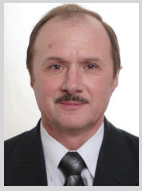
Наиболее хорошо изучен синтез ККТ PbS, положение длинноволнового экситонного максимума которых ограничено 2 мкм. Более длинноволновым поглощением обладают ККТ селенида и теллурида ртути, однако их синтез изучен намного хуже. Поэтому в процессе выполнения проекта были предприняты попытки оптимизировать условия получения ККТ такого состава.

Синтез коллоидных квантовых точек сульфида свинца

При разработке методики получения ККТ PbS в качестве прототипа использовали данные из [7]. Для синтеза в реакционном сосуде смесь 0.404 г (1.45 ммоль) $PbCl_2$ и 4.1 мл олеиламина (OA) нагревали до 100 °C и сушили в течение 60 мин под вакуумом, после чего температуру повышали до 125 °C и продували аргоном в течение 30 мин. В другой колбе аналогичным образом готовили смесь 0.083 г (0.36 ммоль) дифенилтио-



РАЗУМОВ
Владимир Фёдорович
профессор, член-корреспондент РАН,
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН



БРИЧКИН
Сергей Борисович
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

мочевины (ДФТМ) и 1.8 мл 1-октадецена (ОД), аргоном продували при 120 °С. Затем реакционные сосуды охлаждались до температуры, необходимой для получения ККТ заданного размера, и их содержимое смешивалось. Для получения частиц со средним диаметром 3–3.5 нм синтез проводили при 40 °С в течение 40 с, а синтез ККТ с размером около 5 нм проходил при 105 °С в течение 2 мин. После образования частиц нужного размера в реактор заливали охлажденную смесь 7 мл толуола и 17.5 мл этанола, затем в рубашку реакционного сосуда заливалась ледяная вода. Полученную дисперсию осаждали на центрифуге (3 000 мин$^{-1}$, 5 мин) и удаляли надосадочную жидкость. Осадок растворяли в растворе олеиновой кислоты (ОК) в толуоле (1.5:10 об.), добавляли осаждающий растворитель (этанол) (1:1.5 об.) и снова осаждали на центрифуге (3 000 мин$^{-1}$, 5–10 мин). Процедуру повторяли три раза, после чего полученный осадок растворяли в тетрахлорэтилене (ТХЭ). Таким образом, промывка ККТ была совмещена с заменой лигандов, и в результате получались ККТ, стабилизированные лигандной оболочкой, состоящей из молекул ОК.

На *рис. 1* представлены спектры поглощения ККТ PbS двух разных средних размеров (3±0.2 и 4.4±0.2 нм) и спектр люминесценции ККТ PbS со средним размером 3±0.2 нм.

Синтез коллоидных квантовых точек селенида ртути

ККТ HgSe были синтезированы в соответствии с методом, описанным в [8]. Прекурсор селена (TOP-Se) был получен растворением элементарного селена (0.39 г, 5 ммоль) в 5 мл триоктилфосфина (TOP) под аргоном в сосуде Шленка. Реакционную смесь перемешивали при 70 °С в течение 1 часа, после чего охлаждали до комнатной температуры.

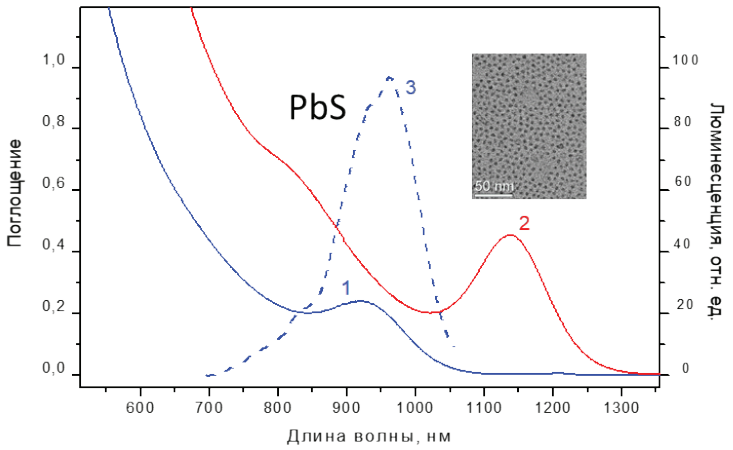


Рис. 1. *Спектры поглощения ККТ PbS: 1 – $d_{средн}$=3±0.2 нм; 2 – $d_{средн}$=4.4±0.2 нм; 3 – спектр люминесценции ККТ PbS ($d_{средн}$=3±0.2 нм) в ТХЭ, $\lambda_{возб}$=627 нм. На вставке показана ТЕМ микрофотография образца ККТ с размером 4.4 нм.*

Синтез ККТ HgSe проводился в трехгорлой колбе объемом 25 мл, в которой смесь (0.2 г, 0.6 ммоль) $Hg(OAc)_2$ и 2 мл ОК перемешивали при *T*=100 °С в течение 30 мин. Далее добавили 6 мл ОА и продолжили перемешивание при *T*=100 °С еще в течение 30 мин. К этой смеси добавили 0.3 мл TOP-Se, и синтез проводили в течение 5 мин при 100 °С. Синтез останавливали добавлением 1 мл 1-додекантиола (ДДТ) и резким охлаждением до комнатной температуры. ККТ выделяли двукратным осаждением метанолом и диспергированием в ТХЭ. На *рис. 2* показан спектр поглощения раствора ККТ HgSe в ТХЭ.

Синтез коллоидных квантовых точек теллурида ртути

Синтез ККТ HgTe проводили на основе методики [9], которую существенно модифицировали.

Для приготовления прекурсора теллура (TOP-Te) в круглодонную колбу помещали 2.54 г порошка теллура и 20 мл TOP и сушили в течение 1 часа при комнатной температуре при постоянном перемешивании в вакууме, затем в токе аргона нагревали до 275 °С и после образования прозрачного оранжевого раствора охлаждали до комнатной температуры.

В реакционный сосуд помещали 54.3 мг $HgCl_2$ и 8 мл ОА. Смесь нагревали до 100 °С и дегазировали в течение 1 ч., после чего в течение 15 мин. продували аргоном и впрыскивали 0.2 мл TOP-Te. Синтез проводили при 100 °С в течение 20 минут. Полу-

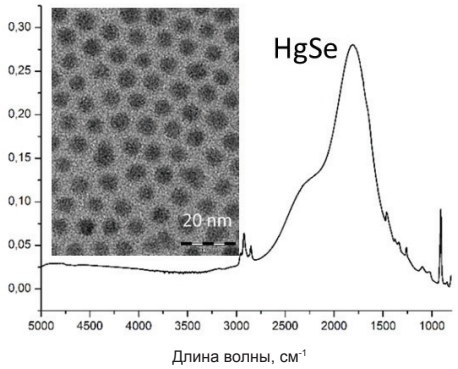


Рис. 2. *Спектры поглощения ККТ HgSe в ТХЭ. На вставке – ТЕМ-микрофотография этих наночастиц.*

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-117-01-89-98 № 1 (117) январь–март 2023 г.

ченные ККТ диспергировали в смеси ДДТ/ТОР/ТХЭ (2.5:1:25 об.), добавляли метанол (1:1 об.) и центрифугировали (3 000 мин$^{-1}$) до полного осаждения ККТ. Образовавшийся осадок диспергировали в 10 мл ТХЭ, в который для повышения стабильности дисперсии и предотвращения агрегации частиц добавляли 50 мкл ДДТ. На *рис. 3* показан спектр поглощения ККТ HgTe и их ПЭМ-микрофотография.

Измерение оптических и фотоэлектрофизических характеристик

Оптические спектры поглощения синтезируемых ККТ измеряли на спектрофотометрах V770-JASCO и Shimadzu UV 3101PC в диапазоне от 400 до 3 500 нм. Спектры люминесценции для ККТ PbS регистрировали на оптоволоконном спектрофлуориметре Ocean Optics USB2000 FLG. Состав лигандной оболочки ККТ был изучен с помощью Фурье-ИК-спектроскопии (FTIR; Spectrum 100, PerkinElmer). Морфология и размер полученных наночастиц были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе. (TEM; JEM-2100, JEOL).

Измерение фотоэлектрофизических характеристик лабораторных образцов фотодетекторов проводились на установке (*рис. 4*), которая включает в себя источник питания АКИП-1142/3G, универсальный вольтметр АКИП В7-78/1, цифровой осциллограф Hantek DSO4254C и модуль, объединяющий в себе трансимпедансный усилитель (ТИУ) и селективный перестраиваемый LC-фильтр. Установка позволяет измерять вольтамперные характеристики (ВАХ) образцов по постоянному и переменному току, их ампер-ваттную чувствительность и обнаружительную способность. В качестве источника света использовались полупроводниковый лазер (λ=0.98 мкм) с электронной TTL-модуляцией от генератора импульсов цифрового осциллографа, или имитатор абсолютно черного тела (АЧТ) Heimann EMIRS200 (TM=450 °C, λ_{max}≈4.0 мкм) с механооптическим модулятором, работающим на частоте 500 Гц.

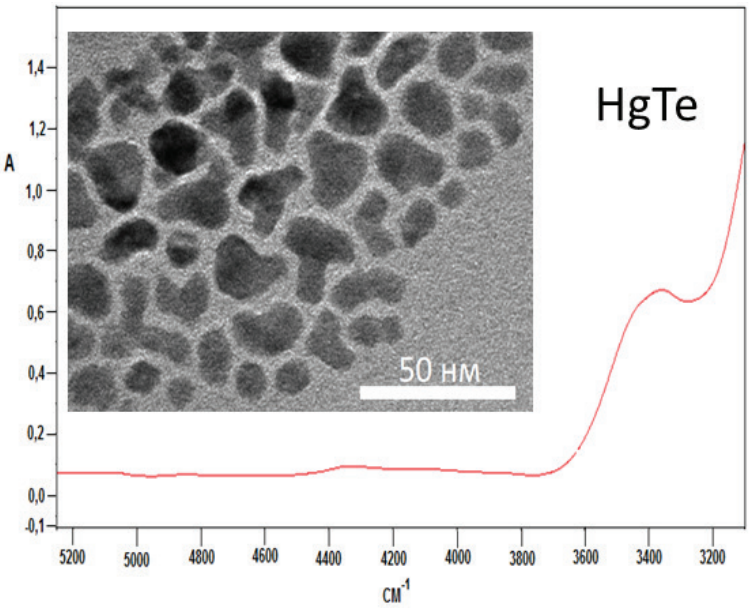


Рис. 3. Спектры поглощения ККТ HgTe в ТХЭ. На вставке – ТЕМ-микрофотография этих наночастиц.

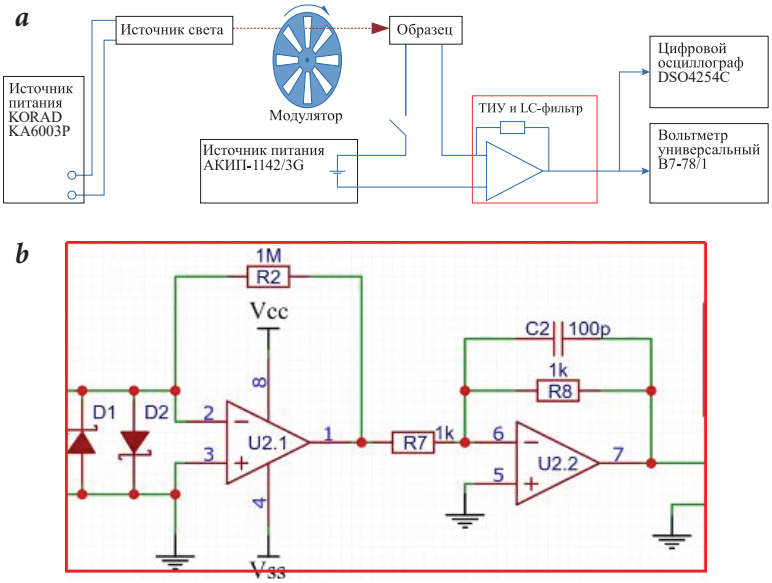


Рис. 4. Схема установки для измерения фотоэлектрофизических характеристик: a – общая, b – модуля ТИУ и LC-фильтра.

Изготовление фоторезисторов на основе тонких пленок ККТ

Лабораторные образцы ИК-фотодетекторов представляли собой фоторезисторы, которые изготовлялись путем нанесения тонких пленок ККТ на подложки с золотыми гребенчатыми электродами, методом dip-coating [10] – погружением предварительно тщательно промытых подложек в раствор ККТ в тетрахлорэтилене (ТХЭ) и медленным извлечением пластинок из раствора. Контроль скорости движения пластинок осуществлялся с помощью инфузионного насоса. Скорость движения пластинки варьировалась в пределах 20–90 мм/мин. Оптимальной оказалась скорость 80–

90 мм/мин. Концентрация ККТ в поливном растворе варьировалась от 1 до 10 мкМ.

Так как спектры поглощения слоев ККТ, нанесенных на электроды, регистрировать затруднительно, то параллельно с изготовлением образцов фотодетекторов на стеклянные подложки в аналогичных условиях наносились контрольные слои ККТ. Это позволяло контролировать оптическую плотность и толщину фоточувствительных слоев фотодетекторов. На *рис. 5*, в качестве примера, показаны спектры поглощения серии слоев ККТ PbS на стеклянной подложке.

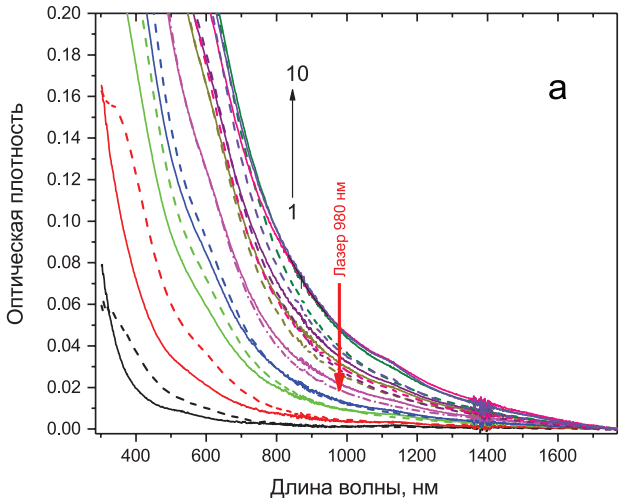


Рис. 5. *Спектры поглощения 10 контрольных слоев ККТ PbS, последовательно нанесенных на стеклянную подложку параллельно с нанесением слоев на пластинку с гребенчатыми электродами. Штриховые линии соответствуют спектрам слоев до замены, сплошные линии – после замены лигандов.*

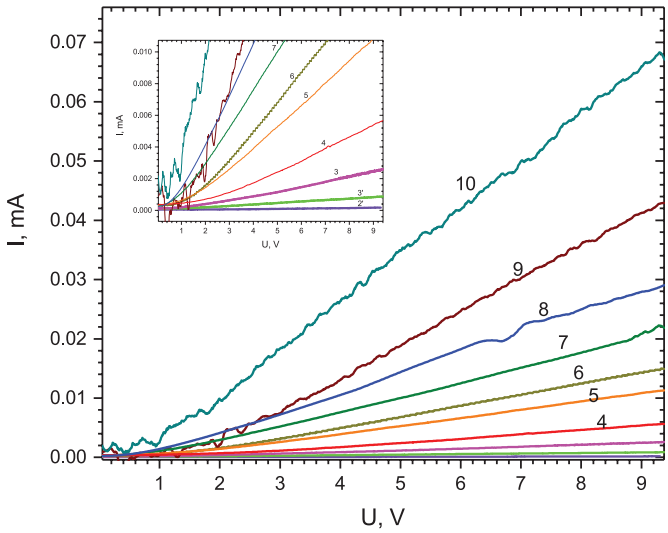


Рис. 6. *Изменения ВАХ экспериментального образца фотодетектора в процессе последовательного нанесения фотопроводящих слоев ККТ (номера кривых соответствуют числу нанесенных слоев). ВАХ 2' и 3' измерены при освещении светом лазера 520 нм; ВАХ 3–10 – при освещении ИК-лазером 980 нм. На врезке показаны начальные участки ВАХ в увеличенном масштабе по оси ординат.*

Фотодетекторы на основе ККТ PbS

Слои ККТ PbS наносились методом dip-coating. Толщина одинарного слоя, оцененная из спектра поглощения, составила около 7.5 нм. Для уменьшения расстояния между ККТ PbS и создания фотопроводимости в слое проводилась замена молекул ОК на ионы S^{2-}. Детали изготовления образцов и проведения электрофизических измерений подробно представлены в работе [11]. ВАХ для фотодетекторов на ККТ PbS со средним размером наночастиц 4.4±0.2 нм представлены на *рис. 6.*

После нанесения первого слоя ККТ образец не проявлял светочувствительности. Это, вероятно, связано с возможными дефектами (трещинами и разрывами) слоя, которые нередко проявляются в очень тонких слоях толщиной менее 10 нм и нарушают их целостность. После нанесения последующих слоев фоточувствительность появилась. Образец с двумя и тремя слоями облучался лазером с длиной волны 520 нм. Начиная с трех слоев и далее использовался ИК-лазер с длиной волны излучения 980 нм. Обнаружено, что образец обладает более эффективным фотоотклик к излучению ИК-лазера 980 нм по сравнению со светом лазера 520 нм (кривые 3´ и 3). Показано также, что по мере увеличения толщины фоточувствительного слоя фотодетектора его приведенная к поглощенному свету фотопроводимость в 6 раз возрастает с увеличением толщины рабочего слоя ККТ, что доказывает улучшение качества слоя при последовательном его наращивании методом dip-coating.

Фотодетекторы на основе ККТ HgSe

Для фотодетекторов на ККТ HgSe было исследовано влияние различных типов короткоцепочечных лигандов: 1,2-этандитиола (ЭДТ), бензолдитиола (BeSH), сульфида натрия (Na_2S) и роданида аммония (NH_4SCN) на светочувствительные характеристики [12]. Фотоактивные слои ККТ последовательно наносились на электроды методом

dip-coating с последующей обработкой в растворе соответствующего лиганда для замены исходных длинноцепочечных лигандов, использованных при синтезе ККТ. Для образцов измерены ВАХ и зависимости ампер-ваттной чувствительности и обнаружительной способности фотоприемников от напряжения смещения (*рис. 7*).

В результате было установлено, что при обработке в растворе роданида достигаются максимальные величины ампер-ваттной чувствительности и обнаружительной способности, и соответствующие значения составили 0.5 А/Вт и $3.1 \cdot 10^7$ Джонс.

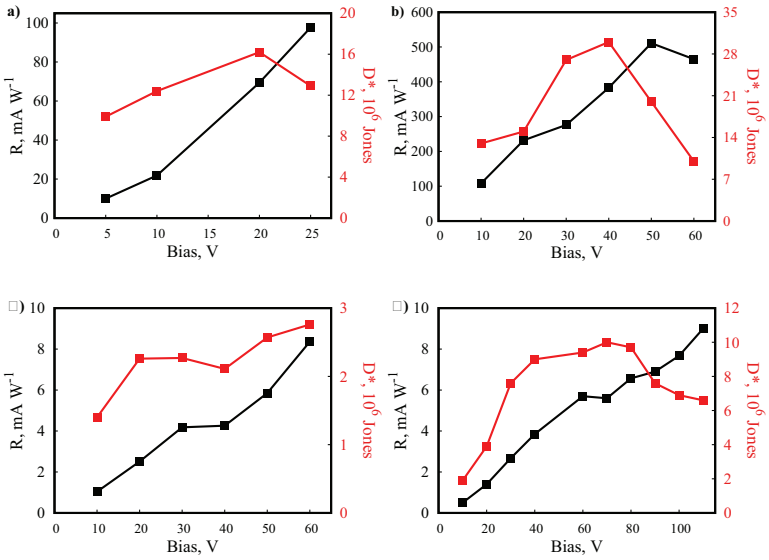


Рис. 7. Зависимости ампер-ваттной чувствительности и обнаружительной способности образцов от напряжения с различными лигандами: a – Na_2S; b – NH_4SCN; c – ЭДТ; d – BeSH.

Фотодетектор на основе ККТ HgTe

На лабораторных образцах фотодетекторов на ККТ HgTe были проведены исследования их фотоэлектрофизических характеристик в процессе последовательного нанесения методом dip-coating до 36 слоев ККТ HgTe с заменой исходных длинноцепочечных молекул, составляющих их лигандные оболочки, на короткие молекулы 1,2-этандитиола [13]. Измерены их электрофизические характеристики на разных этапах изготовления по мере увеличения количества нанесенных слоев. Установлено, что полученный фотодетектор обладает чувствительностью как к свету лазера с длиной волны 980 нм, так и к излучению имитатора абсолютно черного тела (АЧТ, T_M=450 °C, $\lambda_{max} \approx$ 4.0 мкм), то есть ближнего и среднего ИК-диапазонов.

Обнаружено, что с ростом количества нанесенных слоев (вплоть до 36) ампер-ваттная чувствительность фотодетектора монотонно растет, а максимум обнаружительной способности достигается на образце с 25 нанесенными слоями, что объясняется превалирующим ростом тока тепловых шумов в образцах с количеством слоев, превышающим 25. Следует отметить, что даже для образца из 36 слоев на длине волны излучения лазера 980 нм поглощается около 6% падающего излучения. Поэтому здесь приводятся нормированные на поглощенную энергию величины интегральной ампер-ваттной чувствительности S_{IA} и обнаружительной способности D^*_A, которые достигают максимально 1.5×10^6 Джонс (лазер 980 нм) и около 2×10^5 Джонс (АЧТ, T=450 °C), а ампер-ваттная чувствительность составляет 3×10^{-2} А/Вт (*рис. 8*).

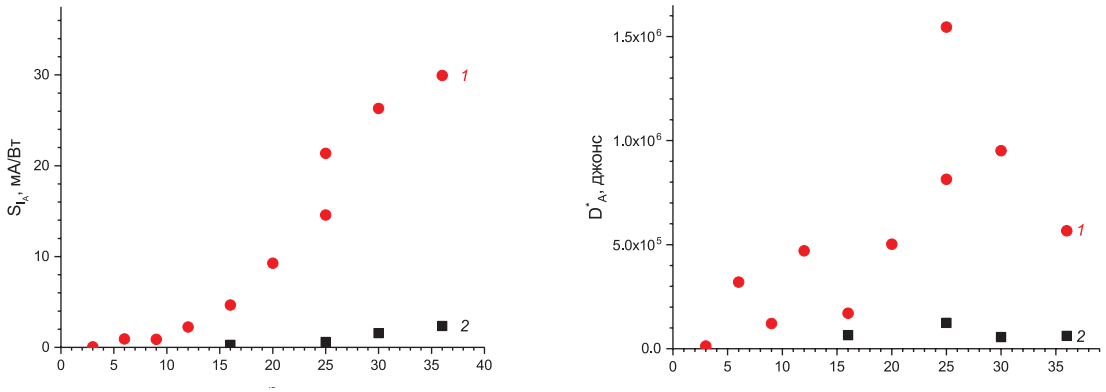


Рис. 8. Фотоэлектрические характеристики образцов фотодетекторов на ККТ HgTe, нормированные на поглощенную энергию: a – интегральная ампер-ваттная чувствительность S_{IA} при напряжении смещения U_0=10 В, в зависимости от числа слоев n: (●) – для лазерного излучения; (■) – для излучения АЧТ; b – обнаружительная способность D^*_A при напряжении смещения U_0=10 В, в зависимости от числа слоев n: (●) – для лазерного излучения; (■) – для излучения АЧТ.

Заключение

В результате выполнения данного проекта были разработаны методы синтеза ККТ на основе сульфида свинца, селенида и теллурида ртути, которые могут обеспечивать селективное действие фотоприемников в заданной достаточно узкой спектральной области видимого, ближне- и средневолнового ИК-диапазона. Проведена оптимизация постсинтетической обработки ККТ с целью получения коллоидно-стабильных суспензий ККТ для последующего нанесения оптически однородных слоев ККТ методом dip-coating на твердые подложки.

Были созданы лабораторные образцы ИК-фотодетекторов на основе ККТ сульфида свинца, селенида и теллурида ртути, обладающие чувствительностью в диапазоне длин волн 1–3 мкм.

Установлено, что для лабораторного образца фотодетектора на ККТ HgTe с заменой лигандов на EDT максимальная обнаружительная способность составляет 1.5×10^6 Джонс при засветке ИК-лазером (λ=980 нм) и 2×10^5 Джонс для АЧТ (T=450 °C), а ампер-ваттная чувствительность при напряжении U=10 В составляет 3×10^{-2} А/Вт.

Исследовано влияние различных пассивирующих лигандов на фотоэлектрические характеристики ИК фотодетектора, изготовленного на основе ККТ HgSe. В качестве лигандов были выбраны: 1,2-этандитиол, роданид аммония, 1,2-бензолдитиол и сульфид натрия. Найдены зависимости ампер-ваттной чувствительности и удельной обнаружительной способности фотодетекторов от напряжения смещения, подаваемого на образец. Было установлено, что максимальные значения ампер-ваттной чувствительности и удельной обнаружительной способности образцов достигаются при замене на роданид. Значения удельной обнаружительной способности и ампер-ваттной чувствительности при комнатной температуре составили 3.1×10^7 Джонс и 0.5 А/Вт соответственно. Полученные величины ампер-ваттной чувствительности превосходят значения, представленные в литературе для фотодетекторов на основе HgSe, а значения удельной обнаружительной способности сопоставимы со значениями, полученными ранее для фотодетекторов на основе таких ККТ. Авторы выражают благодарность коллегам, принимавшим участие в выполнении проекта на разных его этапах: Бочаровой Светлане Ильиничне, Гадомской Анне Владимировне, Гаку Владимиру Юрьевичу, Дёмкину Дмитрию Викторовичу, Кацабе Алексею Викторовичу, Спирину Максиму Геннадьевичу, Шуклову Ивану Алексеевичу.

Литература

1. ***A. Rogalski***
Prog. Quant. Electron., 2012, **36**(2-3), 342.
DOI: 10.1016/j.pquantelec.2012.07.001.
2. ***C.L. Tan, H. Mohseni***
Nanophotonics, 2018, **7**(1), 169.
DOI: 10.1515/nanoph-2017-0061.
3. ***G. Konstantatos, E.H. Sargent***
Infrared Phys. Techn., 2011, **54,** 278.
DOI: 10.1016/j.infrared.2010.12.029.
4. ***A.P. Litvin, I.V. Martynenko, F. Purcell-Milton, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, Y.K. Gun'ko***
J. Mater. Chem. A, 2017, **5**, 13252. DOI: 10.1039/c7ta02076g.
5. ***S.B. Hafiz, M. Scimeca, A. Sahu, D.-K. Ko***
Nano Convergence, 2019, **6**(7).
DOI: 10.1186/s40580-019-0178-1.
6. ***E. Lhuillier, S. Keuleyan, H. Liu, P. Guyot-Sionnest***
Chem. Mater., 2013, **25**, 1272. DOI: 10.1021/cm303801s.
7. ***S. Chan, M. Liu, K. Latham, M. Haruta, H. Kurata, T. Teranishic, Y. Tachibana***
J. Mater. Chem. C, 2017, **5**, 2182. DOI: 10.1039/c6tc05329g.
8. ***A. Robin, C. Livache, S. Ithurria, E. Lacaze, B. Dubertret, E. Lhuillier***
ACS Appl. Mater. Inter., 2016, **8**(40), 27122.
DOI: 10.1021/acsami.6b09530.
9. ***S. Keuleyan, E. Lhuillier, P. Guyot-Sionnest***
J. Am. Chem. Soc., 2011, **133**(41), 16422. DOI: 10.1021/ja2079509.
10. ***T. Shen, J. Yuan, X. Zhong, J. Tian***
J. Mater. Chem. C, 2019, **7**(21), 6266. DOI: 10.1039/C9TC00079H.
11. ***С.Б. Бричкин, В.Ю. Гак, М.Г. Спирин, А.В. Гадомская, С.И. Бочарова, В.Ф. Разумов***
Хим. выс. энергий, 2020, **54**(1), 43.
DOI: 10.1134/S0023119320010039.
12. ***D. Sokolova, D.V. Dyomkin, A.V. Katsaba, S.I. Bocharova, V.F. Razumov***
Infrared Phys. Techn., 2022, **123**(3), 104188.
DOI: 10.1016/j.infrared.2022.104188.
13. ***В.Ю. Гак, А.В. Гадомская, М.Г. Спирин, Д.Н. Певцов, А.В. Кацаба, С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов***
Хим. выс. энергий, 2022, **56**(2), 104.
DOI: 10.31857/S0023119322020036.

English

IR Photodetectors Based on Lead and Mercury Chalcogenides Colloidal Quantum Dots*

Vladimir F. Razumov
Professor, RAS Corresponding Member,
Federal Research Center of Problems of Chemical Physics
and Medicinal Chemistry, RAS
1 Semenov Ave., Chernogolovka, 142432,
Moscow region, Russia
razumovvf@list.ru

Sergey B. Brichkin
Federal Research Center of Problems of Chemical Physics
and Medicinal Chemistry RAS
1 Semenov Ave., Chernogolovka, 142432,
Moscow region, Russia
brichkin@icp.ac.ru

Abstract

Methods for high-temperature colloidal synthesis of PbS, HgSe, and HgTe nanocrystals have been developed, a detailed analysis of the chemical composition of the cores and shells of these nanocrystals has been carried out, and laboratory samples of near- and mid-IR photodetectors based on these nanocrystals have been created.

Keywords: colloidal quantum dots, lead and mercury chalcogenides, IR photodetectors.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-20062).*

Images & Tables

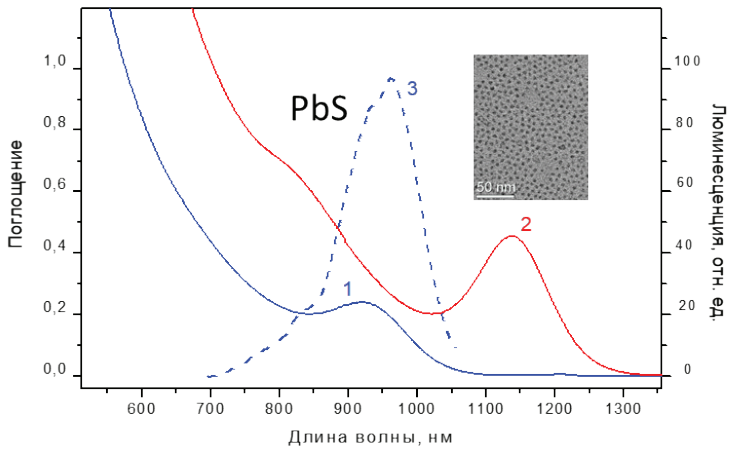


Fig. 1. *Absorption spectra of PbS CQDs: 1 – $d_{average}$=3±0.2 nm; 2 – $d_{average}$=4.4±0.2 nm; 3 – luminescence spectrum of PbS CQDs ($d_{average}$=3±0.2 nm) in TCE, λ_{exc}=627 nm. The inset shows a TEM micrograph of a CQD sample with a size of 4.4 nm.*

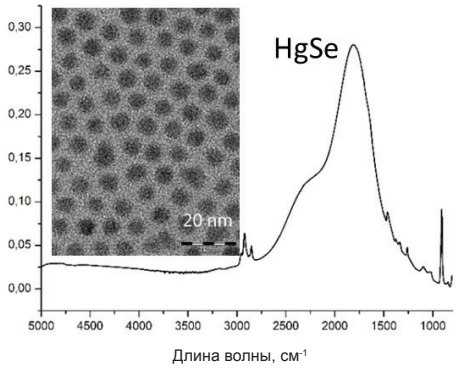


Fig. 2. *Absorption spectra of HgSe CQDs in TCE. The inset shows a TEM micrograph of these nanoparticles.*

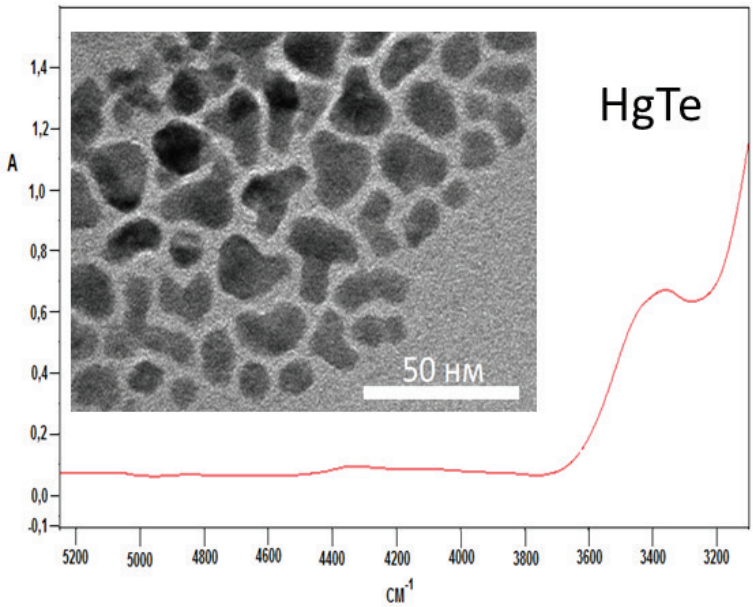


Fig. 3. Absorption spectra of HgTe CQDs in TCE. The inset shows a TEM micrograph of these nanoparticles.

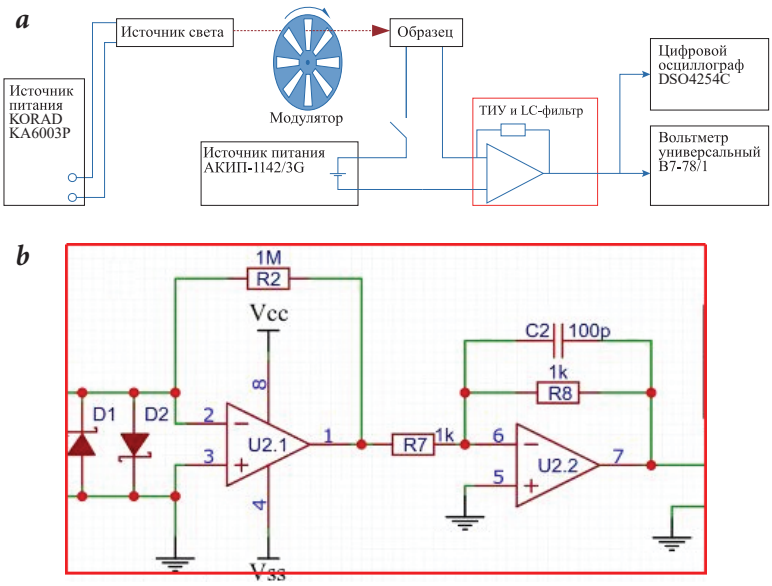


Fig. 4. Schematic of the equipment for measuring of photoelectrophysical characteristics: a – general, b – TIU module and LC-filter.

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-117-01-89-98 № 1 (117) январь–март 2023 г.

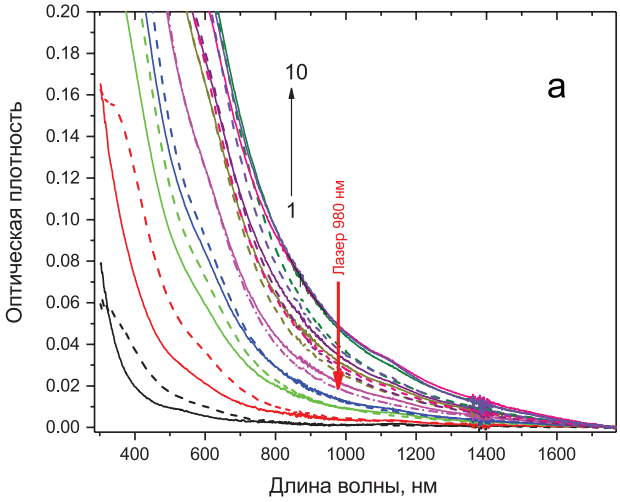


Fig. 5. *Absorption spectra of 10 control layers of PbS CQDs deposited sequentially on a glass substrate in parallel with the deposition of layers on a glass plate with interdigital electrodes. The dashed lines correspond to the spectra of the layers before replacement, and solid lines after the replacement of ligands.*

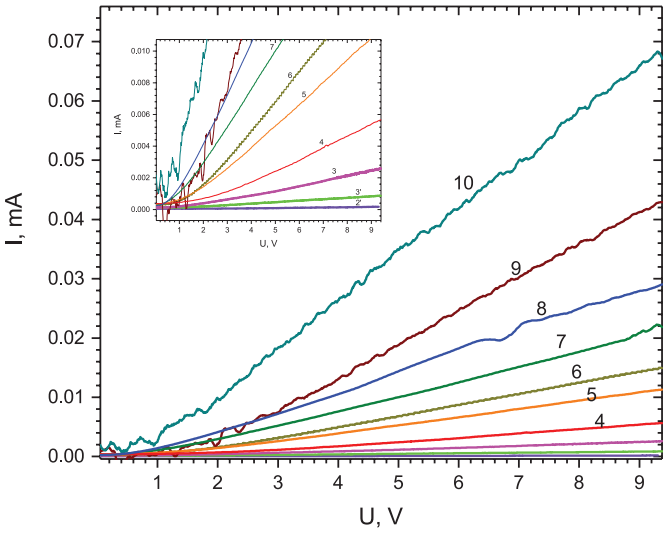


Fig. 6. *Changes in the current-voltage (IV) characteristics of the experimental sample of the photodetector during the sequential drawing of photoconductive layers of CQDs (curve numbers correspond to the number of deposited layers). I–V characteristics 2' and 3' were measured under illumination with 520 nm laser light; I–V characteristics 3–10 are under illumination with 980 nm IR laser. The inset shows the initial areas of the IV characteristics on an enlarged scale along the y-axis.*

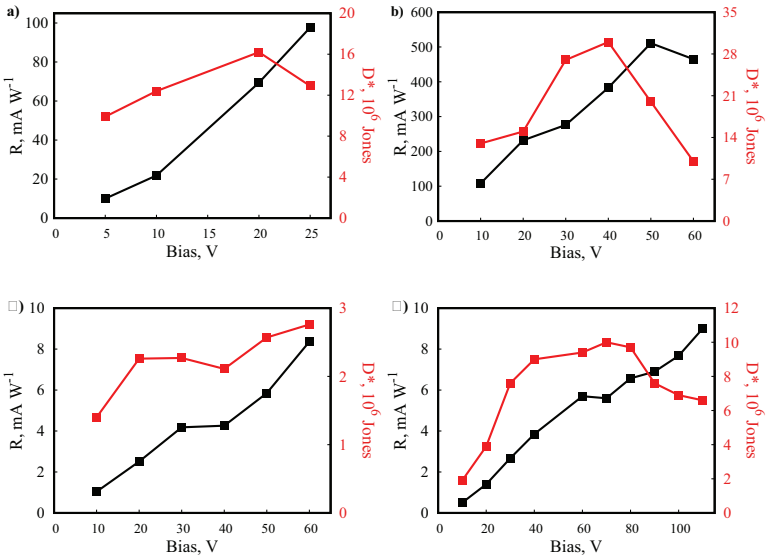


Fig. 7. Dependences of the ampere-watt sensitivity and detectivity on voltage for samples with different ligands: a – Na_2S; b – NH_4SCN; c – EDT; d – BeSH.

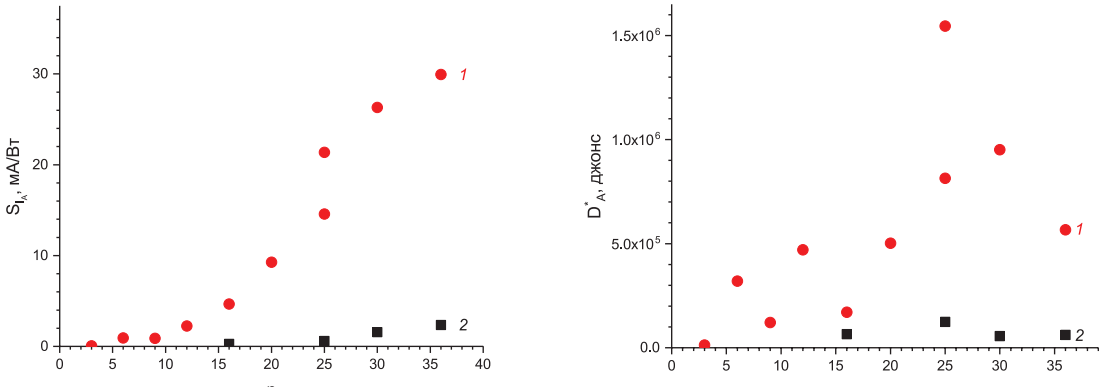


Fig. 8. Photoelectric characteristics photodetector samples based on HgTe CQDs, normalized to the absorbed energy: a – integrated ampere-watt sensitivity S_{IA} at bias voltage U_0=10 V, depending on the number of layers n: (●) – for the laser irradiation; (■) – for blackbody irradiation; b – detectivity D^*_A at bias voltage U_0=10 V, depending on the number of layers n: (●) – for a laser irradiation; (■) – for blackbody irradiation.

References

1. ***A. Rogalski***
Prog. Quant. Electron., 2012, **36**(2-3), 342.
DOI: 10.1016/j.pquantelec.2012.07.001.
2. ***C.L. Tan, H. Mohseni***
Nanophotonics, 2018, **7**(1), 169. DOI: 10.1515/nanoph-2017-0061.
3. ***G. Konstantatos, E.H. Sargent***
Infrared Phys. Techn., 2011, **54,** 278.
DOI: 10.1016/j.infrared.2010.12.029.
4. ***A.P. Litvin, I.V. Martynenko, F. Purcell-Milton, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, Y.K. Gun'ko***
J. Mater. Chem. A, 2017, **5**, 13252.
DOI: 10.1039/c7ta02076g.
5. ***S.B. Hafiz, M. Scimeca, A. Sahu, D.-K. Ko***
Nano Convergence, 2019, **6**(7).
DOI: 10.1186/s40580-019-0178-1.
6. ***E. Lhuillier, S. Keuleyan, H. Liu, P. Guyot-Sionnest***
Chem. Mater., 2013, **25**, 1272. DOI: 10.1021/cm303801s.
7. ***S. Chan, M. Liu, K. Latham, M. Haruta, H. Kurata, T. Teranishic, Y. Tachibana***
J. Mater. Chem. C, 2017, **5**, 2182. DOI: 10.1039/c6tc05329g.
8. ***A. Robin, C. Livache, S. Ithurria, E. Lacaze, B. Dubertret, E. Lhuillier***
ACS Appl. Mater. Inter., 2016, **8**(40), 27122.
DOI: 10.1021/acsami.6b09530.
9. ***S. Keuleyan, E. Lhuillier, P. Guyot-Sionnest***
J. Am. Chem. Soc., 2011, **133**(41), 16422. DOI: 10.1021/ja2079509.
10. ***T. Shen, J. Yuan, X. Zhong, J. Tian***
J. Mater. Chem. C, 2019, **7**(21), 6266. DOI: 10.1039/C9TC00079H.
11. ***S.B. Brichkin, V.Yu. Gak, M.G. Spirin, A.V. Gadomska, S.I. Bocharova, V.F. Razumov***
High Energy Chem., 2020, **54**(1), 36.
DOI: 10.1134/S0018143920010038.
12. ***D. Sokolova, D.V. Dyomkin, A.V. Katsaba, S.I. Bocharova, V.F. Razumov***
Infrared Phys. Techn., 2022, **123**(3), 104188.
DOI: 10.1016/j.infrared.2022.104188.
13. ***V.Yu. Gak, A.V. Gadomska, M.G. Spirin, D.N. Pevtsov, A.V. Katsaba, S.B. Brichkin, V.F. Razumov***
High Energy Chem., 2022, **56**(2), 91.
DOI: 10.1134/S0018143922020035.

Широкополосная ИК-фотопроводимость кремниевого *p-n* перехода с участием донорных состояний серы и ее температурный контроль*

С.И. Кудряшов, А.А. Настулявичус, К.Н. Болдырев, М.С. Ковалев

Исследован новый физический эффект сильной низкотемпературной широкополосной (2–40 мкм) ИК-фотопроводимости в *p-n* переходе кремния, сформированном *n*-сверхлегированным слоем на *p*-легированной подложке. Широкополосную ИК-фотопроводимость обеспечивает ясно выраженный дискретный спектр нейтральных и однократно ионизованных донорных состояний атомной примеси замещения и кластеров серы вблизи дна зоны проводимости (так называемая «промежуточная» зона шириной до 0.6 эВ), распределение населенностей внутри которой плавно по спектру, хорошо выражено и управляется по амплитуде тепловым возбуждением в диапазоне 5–250 К. В результате на базе одного кремниевого фотоэлемента выбором температурного режима реализуется регистрация излучения дальнего-ближнего ИК-диапазона для широкого круга разноплановых практических задач – солнечной энергетики, тепловидения и биовизуализации.

Ключевые слова: кремний, сверхлегирование, донорная примесь серы, *p-n* переход, фотопроводимость дальнего-ближнего ИК-диапазона, промежуточная зона.

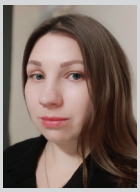
**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-20022).*

Введение

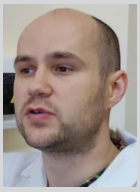
При создании элементной базы для нового поколения приборов тепловидения, теплопеленгации, лазерной локации и связи, фотовольтаики, а также и в квантовых коммуникационных технологиях находят широкое применение полупроводниковые фотоприемники [1–3]. Если в микроэлектронике широко используется кремний (Si), то в оптоэлектронике одним или двумя материалами обойтись пока не удается. На каждый спектральный диапазон оптического излучения требуется полупроводник с соответствующей шириной запрещенной зоны. Поскольку практическое значение имеют длины волн от нескольких десятых долей до сотен микрометров, то возникает необходимость в использовании материалов с шириной запрещенной зоны от нескольких электронвольт до десятых долей электронвольта. Однако учитывая уровень развития производственной инфраструктуры кремниевых технологий, дальнейшее улучшение электрических и оптических свойств Si очень привлекательно с точки зрения потенциала расширения областей его применения. Например, инженерия дефектов рассматриваемого материала или легирование примесями фосфора, бора, серы и др. привела к изготовлению ряда оптоэлектронных устройств (микропроцессоры, ПЗС/КМОП-камеры, солнечные элементы, плоские дисплеи) [4, 5]. Разработка специальных поверхностно-барьерных структур, уменьшающих влияние поверхностной рекомбинации неосновных носителей заряда, привела к появлению кремниевых фотоприемников, чувствительных в ультрафиолетовой области спектра [6].

По этой причине в последнее десятилетие активно развиваются технологии локального поверхностного сверхлегирования Si донорными и акцепторными примесями


КУДРЯШОВ Сергей Иванович
Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН


НАСТУЛЯВИЧУС Алена Александровна
Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН


БОЛДЫРЕВ Кирилл Николаевич
Институт спектроскопии РАН (ИСАН)


КОВАЛЕВ Михаил Сергеевич
Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН

[7, 8], то есть внедрение такого количества примесей или структурных дефектов, что многократно превысит предел равновесной растворимости. Это позволяет с помощью лазера получать светопоглощающие нанометровые поверхностные слои (*p-n* переходы) с легирующим элементом [9]. В итоге в рамках КМОП-технологий с привлечением разрабатываемого лазерного сверхлегирования (степень легирования – до 1 ат.%) появилась возможность организовать полный цикл технологических процессов создания на базе Si функциональных интегральных микроустройств для передачи, модуляции, эмиссии и детектирования ИК-излучения [10, 11].

Сверхвысокая по меркам технологии ионной имплантации степень лазерного сверхлегирования, необходимая для реализации ИК-поглощения в интегральных оптоэлектронных микроустройствах на субмикронных толщинах, в отличие от ионной имплантации предполагает спонтанное разупорядочение материала [12]. Поэтому для восстановления хороших электрофизических характеристик – в частности, подвижности носителей – требуется стационарный [9, 13–22], лазерный [23] или ионно-пучковый [24] отжиг сверхлегированного слоя. Последние варианты до сих пор практически не применялись, в отличие от стационарного отжига, который довольно широко исследовался в разных работах. При этом если для слабо- и среднелегированных образцов Si (концентрация легирующей примеси примерно равна пределу растворимости, например, 10^{15}–10^{16} см$^{-3}$ для донорной примеси серы [25]) основной акцент приходился именно на отжиг кремниевой матрицы [13, 14], то для сверхлегированных образцов исследовались температурные режимы, сохраняющие примесь электрически активной без ее заметной седиментации на поверхности и по границам кристаллитов Si [9, 15–22]. В частности, вследствие фотовольтаической направленности лазерного сверхлегирования и микротекстурирования поверхности Si в большинстве работ [13–22] с использованием донорной примеси серы исследования стационарного отжига проводились с контролем по ближнему ИК-поглощению образцов в области <2.5 мкм (верхний край спектрального диапазона солнечных элементов), отвечающему атомному иону S_1^+ (синий край полосы около 0.6 эВ, >2 мкм [26]). Было установлено, что ИК-поглощение данной формы примеси серы быстро падает практически до нуля с ростом температуры до ≈ 1100 °C и далее снова возрастает [15], в согласии с данными по инактивации и реактивации этой электрически активной примесной компоненты при таких высоких температурах [14–22]. При меньших начальных концентрациях примесной серы температуры инактивации оказались еще ниже [16–21].

Сравнительно недавно методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был действительно обнаружен спад доли атомной серы в температурном интервале 600–700 °C с одновременным ростом доли агрегированных форм серы [21], однако развития данные исследования не получили. Между тем уже многие десятилетия известно [26–28], что нейтральные агрегированные формы серы $S_c^0(X_1)$–$S_c^0(X_5)$ и их ионные формы имеют поглощение в среднем-дальнем ИК-диапазоне, причем более высокая агрегация примеси отвечает более длинноволновому поглощению (вплоть до 14 мкм [27, 28]) или меньшей энергии связи электрона (также энергии ИК-перехода в зону проводимости, энергии активации примеси) [26]. Хотя значительное ИК-поглощение в области до 25 мкм ранее отмечалось [17], сложности с приготовлением сверхлегированных образцов не позволили детально исследовать неглубокие состояния $S_c^{0,+}(X_{4,5})$ и их ионные формы с ожидаемым поглощением в этой дальней ИК-области. Более того, в силу небольшой энергии связи электрона (~0.05–0.18 эВ) для примесных состояний кластеров серы уже при температуре кипения жидкого азота ожидается существенное опустошение этих состояний путем термической ионизации, что исследовалось до сих пор буквально в единичных работах [14, 18, 29, 30]. Таким образом, перспективные для широкого круга применений в среднем-дальнем ИК-диапазоне агрегированные формы примесной серы $S_c^{0,+}(X_{1\text{-}5})$, характерные для образцов сверхлегированного кремния (содержание серы ~1 ат.%) [9, 30], являются слабоизученными как в спектральном отношении (положение пиков ионизованных форм), так и в плане оптимизации их доли при отжиге образцов.

В отличие от большинства предшествующих работ, авторы настоящей работы ранее использовали довольно уникальный метод ИК-фотопроводимости для оценки спектрального диапазона и спектрального состава полос ИК-поглощения электрически-активных форм донорной примеси серы, формирующей *n*-сверхлегированную область в подложке *p*-легированного Si [30]. При этом отмечались интересные температурные зависимости ИК-фо-

топроводимости в разных спектральных областях среднего ИК-диапазона, которые более детально исследованы в настоящей работе.

Подготовка образцов и идентификация полос спектра низкотемпературной ИК-фотопроводимости

Подготовка и предварительная характеризация образцов

Образец сверхлегированного Si *n*-типа на кремниевой подложке *p*-типа (пластина с ориентацией Si(III) и толщиной 0.38 мм, примесь бора, концентрация ~10^{15} атомов/см^3, удельное сопротивление $\approx$20 Ом×см) был подготовлен методом лазерного сверхлегирования в среде жидкого сероуглерода. Для этого подложка размещалась под четырехмиллиметровым слоем сероуглерода в чашке Петри на моторизованной платформе и облучалась на площади 6×6 мм^2 в режиме сканирования субпикосекундными (ширина на полувысоте $\tau \approx 0.3$ пс) импульсами первой гармоники (центральная длина волны – 1 030 нм) волоконного лазера с энергией $\approx$6.5 мкДж, следующих с частотой 500 кГц. Лазерные импульсы фокусировались с помощью F-Theta объектива гальваносканера с фокусным расстоянием 70 мм на поверхность подложки в фокальное пятно с 1/*e*-радиусом перетяжки $\approx$25 мкм. После обработки образец вынимался из растворителя и ополаскивался дистиллированной водой двойной перегонки. Последующий отжиг проводился в атмосфере воздуха в закрытом фарфоровом тигле в муфельной печи по программе при температуре 1100 °C в течение 30 минут. Для закалки после завершения высокотемпературной стадии отжига и выключения печи тигель вынимался из печи и образец опускался в емкость с жидким азотом (оцениваемая скорость охлаждения ~100 К/с). Процесс завершался десятиминутной очисткой в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой для деламинации поверхностного окисного слоя.

Структурная характеризация сверхлегированного слоя выполнялась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM-2100F, ускоряющее напряжение ~200 кВ, разрешение по точкам – 0.19 нм, оснащен модулем энергодисперсионного (ЭДРС) рентгеноспектрального анализа) [31]. Образцы для ПЭМ были приготовлены в геометрии поперечного сечения по стандартной методике, включающей механическую шлифовку с последующим утонением травлением ионами Ar^+ с энергией 4 кэВ. *На рис. 1а* приведены результаты рентгеноспектрального картографирования, полученные в сканирующем режиме при размере пучка 1 нм, что обеспечивало достаточную интенсивность сигнала для регистрации распределения серы в приповерхностной области кремниевой подложки. По данным ЭДРС, концентрация примесной серы на поверхности достигает 2-3 ат.%.

Фотоэлемент на базе *p-n*-перехода (*рис. 2*, сверхлегированный донорной примесью серы слой *n*-типа на поверхности слаболегированной подложки *p*-типа) выполнялся в два этапа. Сначала сверхлегированный участок покрывался слоями Ti–Pd–Au (30/40/400 нм) согласно схеме на *рис. 2*. Операции формирования рисунка фотоэлемента в слоях металлизации были аналогичны использовавшимся при разработке фотопроводящей антенны на основе арсенида галлия в работе [32]. Затем на всю тыльную сторону подложки после очистки от естественного окисного слоя травлением в 10% плавиковой кислоте в течение 90 с методом термического испарения наносился слой алюминия толщиной около

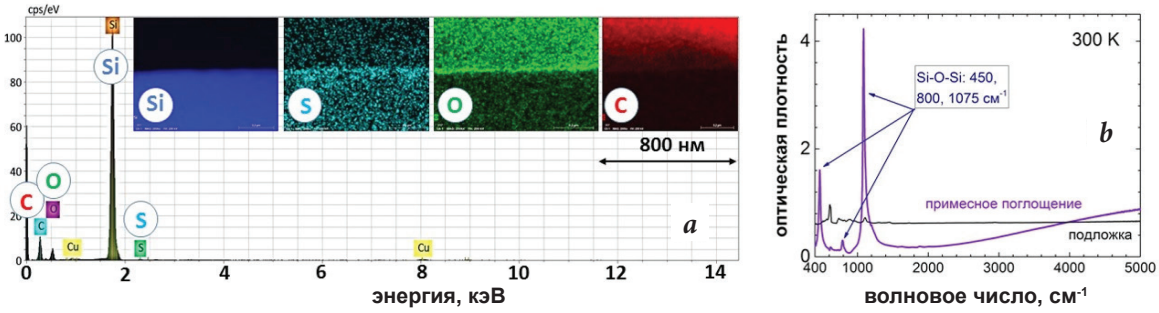


Рис. 1. *a – Карты элементов (кремний – Si, сера – S, кислород – O, углерод – C) и спектр ЭДРС в разрезе слоя сверхлегированного Si (нижняя половина) до ультразвуковой деламинации внешнего оксидного/углеродного слоя (верхняя половина); b – ИК Фурье-спектр оптической плотности образца сверхлегированного Si («примесное поглощение») при комнатной температуре в сравнении со всей 380-микрометровой подложкой («подложка»). Спектральное отнесение полос согласно данным [9].*

500 нм. Фронтальная фоточувствительная площадь фотоэлемента составила 7.9 мм^2.

Измерения ИК-фотопроводимости фотоэлемента (*рис. 3, 4*) в спектральном диапазоне 2–25 мкм (волновые числа – 400–5 000 см$^{-1}$) проводились с помощью широкодиапазонного вакуумного Фурье-спектрометра IFS 125 HR (Bruker). Для охлаждения образца в диапазоне 5–250 К использовался гелиевый криостат замкнутого цикла Cryomech PT 403 с входным окном из бромида калия KBr, температура измерялась с помощью кремниевого сенсора и контроллера Lakeshore 335. В качестве ИК-источника использовался нагревательный элемент из карбида кремния SiC (Globar). Для регистрации ИК-фотопроводимости выходной сигнал с исследуемого фотодиода подавался на малошумящий предусилитель собственной конструкции, а затем обрабатывался электрической цепью на базе аналого-цифрового преобразователя спектрометра. Для коррекции теплового излучения и калибровки сигнала использовался канал сравнения с аналогичными оптическими компонентами и линейным пироэлектрическим детектором DLaTGS. Тестовые ИК-спектры сверхлегированного отожженного образца до металлизации показали при комнатной температуре широкополосное ИК-поглощение, связанное как с окисным слоем, так и с примесными состояниями (*рис. 1b*).

Идентификация полос низкотемпературной ИК-фотопроводимости

В первую очередь был охарактеризован спектр фототока *p-n*-перехода при минимальной температуре 5 К (*рис. 3a*). При этих условиях в диапазоне волновых чисел 400–1 400 см$^{-1}$ в спектре наблюдаются полосы, связанные с фотопроводимостью на нейтральных кластерных центрах $S_c^0(X_{1-5})$ с участием ионных центров $S_c^+(X_{4,5})$ (*рис. 3c*), а также их фононных повторений, которые все в совокупности выступают в роли эффективных фотосенсибилизаторов в этой дальней ИК-области. Далее в диапазоне 1 500–3 500 см$^{-1}$ фототок в образце существенно выше по величине и связан преимущественно с малыми ионизованными кластерами $S_c^+(X_{1-3})$, S_2^+ и даже нейтралами $S_{1,2}^0$(*рис. 3a*). Наконец, в диапазоне выше 5 000 см$^{-1}$ и вплоть до края собственного непрямого поглощения Si около 10 000 см$^{-1}$ фототок *p-n*-перехода связан только с ИК-фотоионизацией однозарядного иона S_1^+ (*рис. 3a, c*). Это хорошо видно при более высоких температурах 90, 110 и 150 К в спектре (*рис. 3b*), когда при нагревании все ИК-поглощение смещается в виде широких полос фононных повторений в ближнюю ИК-область (>4 000 см$^{-1}$) до края фундаментального поглощения. При этом видно, что при температуре 5 К полосы поглощения нейтральных и примесных состояний серы формируют практически непрерывную систему (*рис. 3a*), которая отвечает «промежуточной» зоне в запрещенной зоне материала (*рис. 3c*).

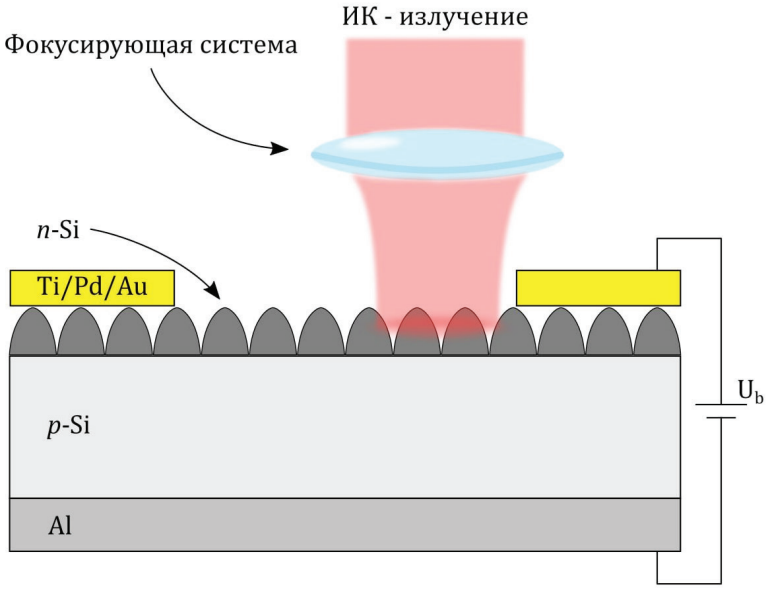


Рис. 2. *Фотодиод с p-n-переходом в разрезе.*

Температурное управление спектром ИК-фотопроводимости

Для практических применений ИК-фотоэлементов с широкой и хорошо структурированной «промежуточной» зоной [7, 18], а не единичным донорным уровнем [13], представляет интерес влияние температуры на их спектральный отклик с учетом внутризонного термического возбуждения. В настоящей работе спектры фототока *p-n*-перехода в диапазоне 500–5 500 см$^{-1}$ исследовались при изменении температуры *T* от 10 до 250 К (*рис. 4*), соответствующей тепловым возбуждениям *kT* ~1–20 мэВ, что существенно меньше энергии связи (активации) донорных состояний серы (*рис. 3c*).

С ростом температуры от 10 до 60 К на *рис. 4* наблюдается существенное возрастание фототока в диапазоне

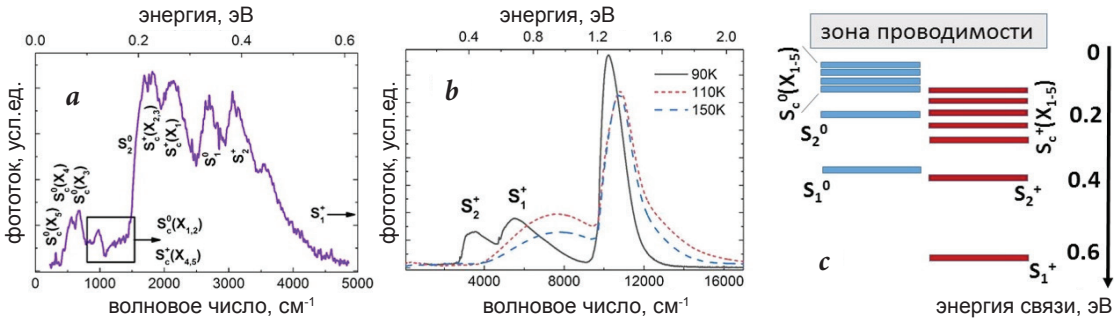


Рис. 3. Спектры фототока p-n-перехода при: a – 5 К (делитель – KBr, напряжение – 37 В), b – 90, 110 и 150 К (делитель – CaF_2, напряжение – 9 В); c – схема уровней нейтральных и ионных состояний примесной серы вблизи дна зона проводимости согласно [8, 25–27, 29], используемая для спектрального отнесения полос в панелях a, b.

1 500–3 500 см$^{-1}$ (ток фотоионизации малых ионизованных кластеров $S_c^+(X_{1-3})$ и нейтралов $S_{1,2}^0$), которое практически исчезает при дальнейшем увеличении температуры до 90–95 К. Вместе с тем, как и наблюдалось ранее [13], при этом проявляется новый спектральный пик фототока в интервале 3 000–4 500 см$^{-1}$ (фотоионизация состояния S_2^+), который далее также уменьшается вплоть до нуля с ростом температуры до 190 К (*рис. 4*). Последняя полоса фототока в области выше 4 500 см$^{-1}$ (фотоионизация состояния S_1^+) видимым образом немонотонно изменяется с ростом температуры от 10 до 250 К с максимумом при 95–150 К. В целом, очевидна достаточно плавная по спектру и хорошо выраженная по амплитуде «синяя» перестройка спектра фототока *p-n*-перехода при увеличении температуры в данном интервале.

Подъем и спад ИК-полос в спектрах фототока (*рис. 4*) с ростом температуры выглядят достаточно закономерными с учетом теплового возбуждения все более глубоких донорных состояний вплоть до их внутренней ионизации с переходом электронов в зону проводимости (внутренний фотоэффект). Однако при этом «синий» спектральный сдвиг с ростом температуры выглядит слишком большим, поскольку пиковые значения фототока для наблюдаемых характерных спектральных полос достигаются при соотношении «энергия связи электрона / энергия теплового возбуждения» ~50–60 (*рис. 4, 5*), то есть кажутся несогласующимися с аррениусовским характером теплового возбуждения.

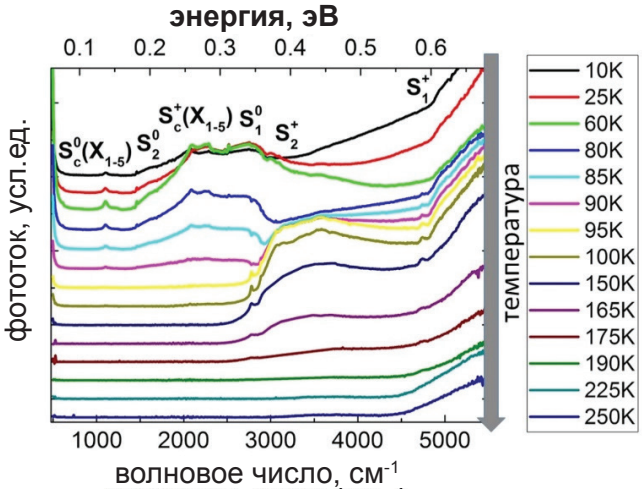


Рис. 4. Сравнительные спектры ИК-фототока p-n-перехода при напряжении 9 В в зависимости от температуры в интервале 10–250 К. Делитель пучка – KBr, спектральное отнесение полос согласно рис. 3.

Одной из причин такого характера тепловой трансформации ИК-спектров фототока может выступать развитая внутренняя структура такой «промежуточной» зоны донорных примесных состояний, поддерживающая внутризонные тепловые возбуждения с многократно меньшей энергией активации. В частности, для хорошо выраженных полос центров $S_{1,2}^0$ на температурных зависимостях пиковой амплитуды фототока (*рис. 5*) можно заметить преемственность уменьшения их амплитуды и увеличения амплитуды фототока соответствующих полос их ионных состояний $S_{1,2}^+$. Кроме того, на *рис. 5* даже на логарифмической шкале на примере данных состояний можно отметить увеличение вклада в ИК-поглощение ионных состояний после внутризонной ионизации их нейтральных центров в результате теплового возбуждения электронных переходов в пределах «промежуточной» зоны. Относительно небольшие температурные изменения на *рис. 5* суммы фототоков для состояний S_2^+ и S_2^0, а также S_1^+ и S_1^0, показывают, что эта причина является основной, хотя нельзя также исключать небольшой эффект разной силы осциллятора ИК-переходов из нейтральных и ионных состояний в зону проводимости.

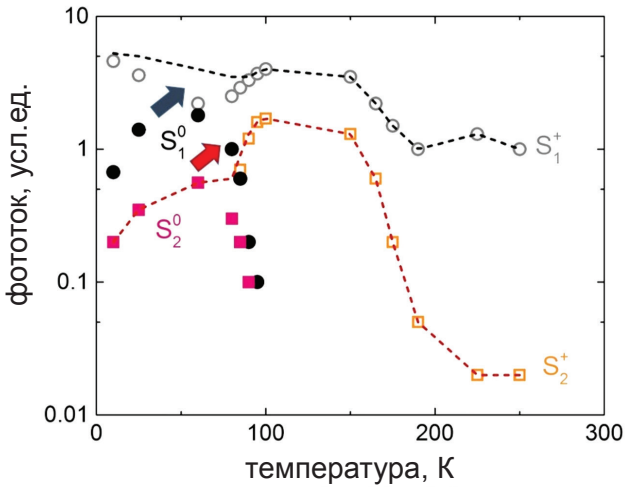


Рис. 5. Величина амплитуды фототока p-n-перехода для характерных полос ИК-спектров в зависимости от температуры. Стрелками соответствующих цветов показаны термические ионизационные переходы от нейтральной (розовые квадраты – S_2^0, черные круги – S_1^0) к ионной (полые оранжевые квадраты – S_2^+, полые серые круги – S_1^+) форме примесных состояний серы. Пунктирными кривыми показаны суммы фототоков для компонент (S_2^0, S_2^+ – красный цвет) и (S_1^0, S_1^+ – черный цвет).

Таким образом, в настоящей работе экспериментально установлено, что для сверхлегированного кремния с развитой «промежуточной» зоной примесных состояний внутренний фотоэффект для более глубоких состояний с ростом температуры может усиливаться за счет тепловой ионизации нейтральных центров того же структурного типа. Это позволяет плавно по спектру и, в то же время, контрастно по амплитуде с помощью выбора температурного режима работы фотоэлемента (*p-n*-перехода на базе сверхлегированного Si) в широком диапазоне волновых чисел 400–10 000 см$^{-1}$ перестраивать спектр его фотопроводимости для различных важных практических задач – солнечной энергетики (<2.5 мкм, >5 000 см$^{-1}$), тепловидения (3–5 мкм, 2 500–4 000 см$^{-1}$), биовизуализации (8–12 мкм, 800–1 500 см$^{-1}$).

Заключение

Сверхлегирование поверхностного слоя Si донорной примесью серы на уровне 2-3 ат.% позволило при его высокотемпературном отжиге впервые реализовать широкий спектр структурных состояний примесных центров, которые уже при температурах жидкого гелия и азота частично термически ионизованы и формируют в запрещенной зоне Si широкую (до 0.6 эВ) и хорошо структурированную «промежуточную» примесную зону вблизи дна зоны проводимости. Данный уникальный материал в составе *p-n* перехода демонстрирует новый физический эффект усиления внутреннего фотоэффекта с ростом температуры для глубоких состояний «промежуточной» примесной зоны за счет тепловой ионизации нейтральных центров того же структурного типа. Это позволило впервые реализовать плавную по спектру и хорошо выраженную по амплитуде широкополосную (400–10 000 см$^{-1}$) перестройку спектра его фотопроводимости с помощью выбора температурного режима работы фотоэлемента. В результате фотоэлемент на базе сверхлегированного кремния является универсальным и может использоваться для широкого круга практических задач – солнечной энергетики, тепловидения и биовизуализации.

Литература

1. ***S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, G. Krasin, K. Khamidullin, K. Boldyrev, D. Kirilenko, A. Yachmenev, D. Ponomarev, G. Komandin, S. Lebedev, D. Prikhod'ko, M. Kovalev***
Opt. Laser Technol., 2023, **158**, 108873
DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108873.
2. ***L. Gyongyosi, S. Imre***
Comput. Sci. Rev., 2019, **31**, 51. DOI: 10.1016/j.cosrev.2018.11.002.
3. ***N. Volet, A. Spott, E.J. Stanton, M.L. Davenport, L. Chang, I.D. Peters, T.C. Briles, I. Vurgaftman, J.R. Meyer, J.E. Bowers***
Laser Photonics Rev., 2017, **11**(2), 1600165.
DOI: 10.1002/lpor.201600165.
4. ***D.J. Thomson, L. Shen, J.J. Ackert, E. Huante-Ceron, A.P. Knights, M. Nedeljkovic, A.C. Peacock, G.Z. Mashanovich***
Opt. Express, 2014, **22**(9), 10825. DOI: 10.1364/OE.22.010825.
5. ***V. Kesaev, A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, M. Kovalev, N. Stsepuro, G. Krasin***
Opt. Mater. Express, 2021, **11**(7), 1971. DOI: 10.1364/OME.428047.
6. ***В.В. Гаврушко, А.С. Ионов, О.Р. Кадриев, В.А. Ласткин***
ЖТФ, 2017, **87**(2), 310. DOI: 10.21883/JTF.2017.02.44144.1752.
7. ***S.Q. Lim, J. S. Williams***
Micro, 2022, **2**(1), 1. DOI: 10.3390/micro2010001.
8. ***Z. Tong, M. Bu, Y. Zhang, D. Yang, X. Pi***
J. Semicond., 2022, **43**(9), 093101.
DOI: 10.1088/1674-4926/43/9/093101.
9. ***S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, D. Kirilenko, P. Brunkov, A. Shakhmin, A. Rudenko, N. Melnik, R. Khmelnitskii, V. Martovitskii, M. Uspenskaya, D. Prikhodko, S. Tarelkin, A. Galkin, T. Drozdova, A. Ionin***
ACS Appl. Electron. Mater., 2021, **3**(2), 769.
DOI: 10.1021/acsaelm.0c00914.
10. ***M.A. Foster, A.C. Turner, J.E. Sharping, B.S. Schmidt, M. Lipson, A.L. Gaeta***
Nature, 2006, **441**(7096), 960.
DOI: 10.1038/nature04932.
11. ***M.A. Foster, R. Salem, D. F. Geraghty, A.C. Turner-Foster, M. Lipson, A L. Gaeta***
Nature, 2008, **456**(7218), 81. DOI: 10.1038/nature07430.
12. ***В.С. Вавилов, А.Р. Челядинский***
УФН, 1995, **165**(3), 347. DOI: 10.3367/UFNr.0165.199503g.0347.
13. ***P. Migliorato, C.T. Elliott***
Solid State Electron., 1978, **21**(2), 443.
DOI: 10.1016/0038-1101(78)90276-9.

14. ***Ю.А. Астров, S A. Lynch, В.Б. Шуман, Л.М. Порцель, А.А. Махова, А.Н. Лодыгин***
Физика и техника полупроводников, 2013, **47**(2), 211.
15. ***B.K. Newman, M.J. Sher, E. Mazur, T. Buonassisi***
Appl. Phys. Lett., 2011, **98** (25), 251905. DOI: 10.1063/1.3599450.
16. ***C.B. Simmons, A.J. Akey, J.J. Krich, J.T. Sullivan, D. Recht, M.J. Aziz, T. Buonassisi***
J. Appl. Phys., 2013, **114**(24), 243514. DOI: 10.1063/1.4854835.
17. ***I. Umezu, J.M. Warrender, S. Charnvanichborikarn, A. Kohno, J.S. Williams, M. Tabbal, D.G. Papazoglou, Zhang Xi-Ch., M.J. Aziz***
J. Appl Phys., 2013, **113**(21), 213501. DOI: 10.1063/1.4804935.
18. ***M.J. Sher, E. Mazur***
App.l Phys. Lett., 2014, **105**(3), 032103. DOI: 10.1063/1.4890618.
19. ***L.P. Cao, Z.D. Chen, C.L. Zhang, J.H. Yao***
Front. Phys., 2015, **10**(4), 1. DOI: 10.1007/s11467-015-0468-y.
20. ***K.F. Wang, P. Liu, S. Qu, Y. Wang, Z. Wang***
J. Mater. Sci., 2015, **50**(9), 3391. DOI: 10.1007/s10853-015-8895-2.
21. ***M.V. Limaye, S.C. Chen, C.Y. Lee, L.Y. Chen, S.B. Singh, Y.C. Shao, Y.F. Wang, S.H. Hsieh, H.C. Hsueh, L.W. Chiou, C.H. Chen, L.Y. Jang, C.L. Cheng, W.F. Pong, Y.F. Hu***
Sci. Rep., 2015, **5**(1), 1. DOI: 10.1038/srep11466.
22. ***T. Gimpel, S. Winter, M. Bossmeyer, W. Schade***
Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 2018, **180**, 168.
DOI: 10.1016/j.solmat.2018.03.001.
23. ***B. Franta, D. Pastor, H.H. Gandhi, P.H. Rekemeyer, S. Gradečak, M.J. Aziz, E. Mazur***
J. Appl. Phys., 2015, **118**(22), 225303. DOI: 10.1063/1.4937149.
24. ***S. Paulus, P. Mc Kearney, F. Völklein, S. Kontermann***
AIP Advances, 2021, **11**(7), 075014. DOI: 10.1063/5.0044678.
25. ***E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss***
Phys. Rev. B, 1984, **29**(4), 1907.
DOI: 10.1103/PhysRevB.29.1907.
26. ***P. Wagner, C. Holm, R. Oeder, W. Zulehner***
В *ASSP,* Vol. 24, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 1984, pp. 191–228. DOI: 10.1007/BFb0107451.
27. ***R.E. Peale, K. Muro, A.J. Sievers***
Materials Science Forum, 1991, **65-66**, 151.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.65-66.151.
28. ***X. Jin, Q. Wu, S.Huang, G. Deng, J. Yao, H. Huang, P. Zhao, J. Xu***
Opt. Mate, 2021, **113**, 110874.
DOI: 10.1016/j.optmat.2021.110874.
29. ***S. Kudryashov, K. Boldyrev, A. Nastulyavichus, D. Prikhod'ko, S. Tarelkin, D. Kirilenko, P. Brunkov, A. Shakhmin, R. Khamidullin, G. Krasin, M. Kovalev***
Opt. Mater. Express, 2021, **11**(11), 3792. DOI: 10.1364/OME.438023.
30. ***S.I. Kudryashov, L.V. Nguyen, D.A. Kirilenko, P.N. Brunkov, A.A. Rudenko, N.I. Busleev, A.L. Shakhmin, A.V. Semencha, R.A. Khmelnitsky, N.N. Melnik, I.N. Saraeva, A.A. Nastulyavichus, A.A. Ionin, E.R. Tolordava, Y.M. Romanova***
ACS Appl. Nano Mater., 2018, **1**(6), 2461.
DOI: 10.1021/acsanm.8b00392.
31. ***N. Stsepuro, M. Kovalev, G. Krasin, I. Podlesnykh, Y. Gulina, S. Kudryashov***
Photonics, 2022, **9**, 815. DOI: 10.3390/photonics9110815.
32. ***D.V. Lavrukhin, A.E. Yachmenev, Y.G. Goncharov, K.I. Zaytsev, R.A. Khabibullin, A.M. Buryakov, E.D. Mishina, D.S. Ponomarev***
IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol., 2021, **11**(4), 417.
DOI: 10.1109/TTHZ.2021.3079977.

English

Broadband IR Photoconductivity of a Silicon *p-n* Junction with the Participation of Donor States of Sulfur and Its Temperature Control*

Sergey I. Kudryashov
P.N. Lebedev Physical Institute, RAS
53 Leninsky Ave.,
Moscow, 119991, Russia
kudryashovsi@lebedev.ru

Alena A. Nastulyavichus
P.N. Lebedev Physical Institute, RAS
53 Leninsky Ave.,
Moscow, 119991, Russia
nastulyavichusaa@lebedev.ru

Kirill N. Boldyrev
Institute of Spectroscopy, RAS
5 Fizicheskaya Str., Troitsk,
Moscow, 108840, Russia
kn.boldyrev@gmail.com

Mikhail S. Kovalev
P.N. Lebedev Physical Institute, RAS
53 Leninsky Ave.,
Moscow, 119991, Russia
kovalevms@lebedev.ru

Abstract

A new physical effect of strong low-temperature broadband (2–40 μm) IR photoconductivity in the *p–n* junction of silicon formed by an *n*-hyperdoped layer on a *p*-doped substrate has been studied. Broadband IR photoconductivity is provided by a clearly pronounced discrete spectrum of neutral and singly ionized donor states of the substitutional atomic impurity and sulfur clusters near the bottom of the conduction band (the so-called "intermediate" band up to 0.6 eV wide), the population distribution within which is smooth over the spectrum, well pronounced, and controlled in amplitude by thermal excitation in the range of 5–250 K. As a result, on the basis of a single silicon photocell, the choice of temperature mode allows registration of radiation in the far-near infrared range for a wide range of diverse practical problems – solar energy, thermal imaging and bioimaging.

Keywords: silicon, hyperdoping, sulfur donor impurity, *p-n* junction, far-near IR photoconductivity, intermediate zone.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-20022).*

Images & Tables

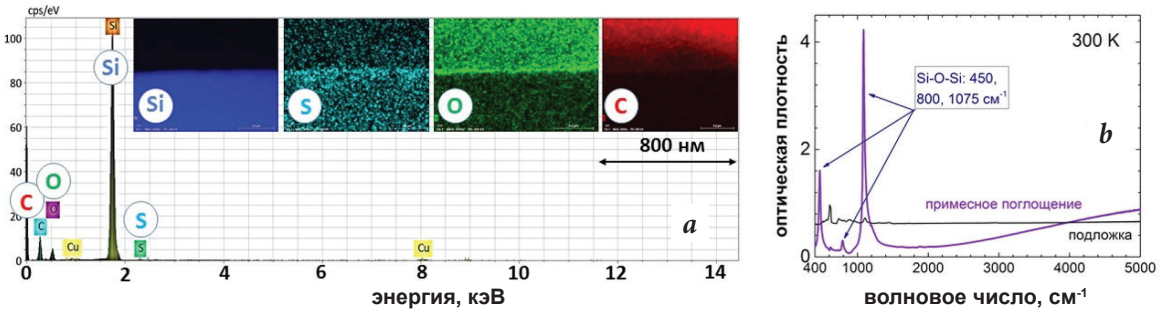


Fig. 1. a – Element maps (silicon – Si, sulfur – S, oxygen – O, carbon – C) and EDRS spectrum in the section of the overdoped Si layer (lower half) before ultrasonic delamination of the outer oxide/carbon layer (upper half); b – FTIR spectrum of the optical density of a sample of overdoped Si ("impurity absorption") at room temperature compared to the entire 380-micrometer substrate ("substrate"). Spectral assignment of bands has been implemented according to the data of [9].

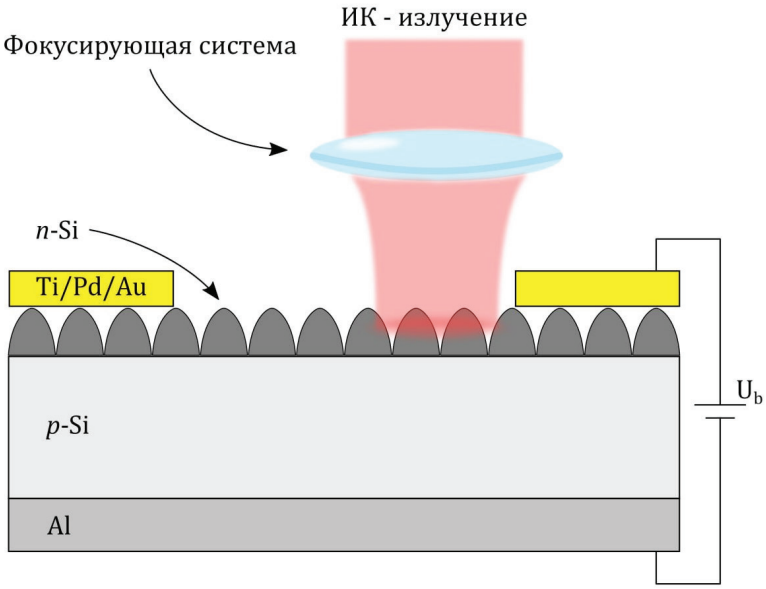


Fig. 2. Photodiode with p-n junction in section.

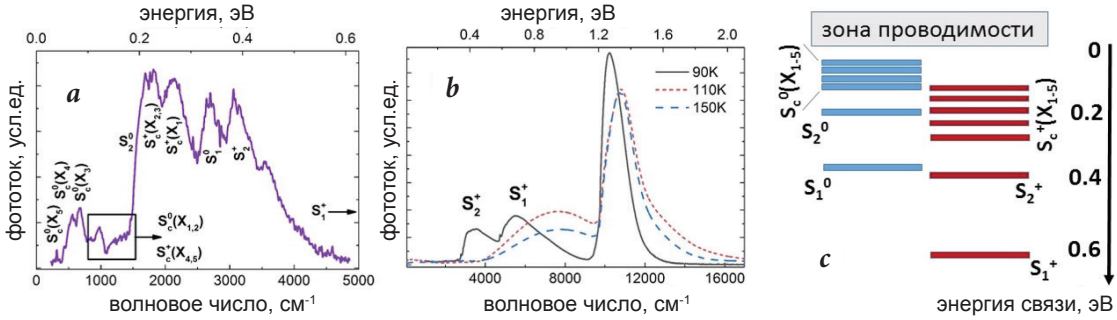


Fig. 3. Photocurrent spectra of the p-n junction at: a – 5 K (divider – KBr, voltage – 37 V), b – 90, 110 and 150 K (divider – CaF_2, voltage – 9 V); c – scheme of levels of neutral and ionic states of impurity sulfur near the bottom of the zone conductivity according to [8, 25–27, 29], used for the spectral assignment of the bands in a, b panels.

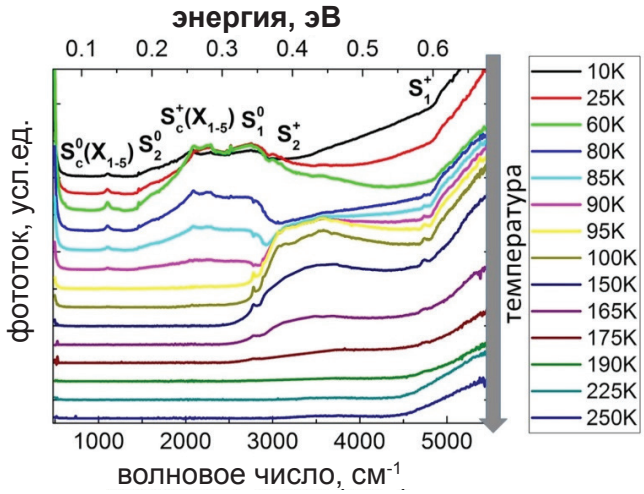


Fig. 4. Comparative spectra of the IR photocurrent of the p-n junction at a voltage of 9 V depending on the temperature in the range of 10–250 K. Beam splitter – KBr, spectral assignment of bands has been implemented according to Fig. 3.

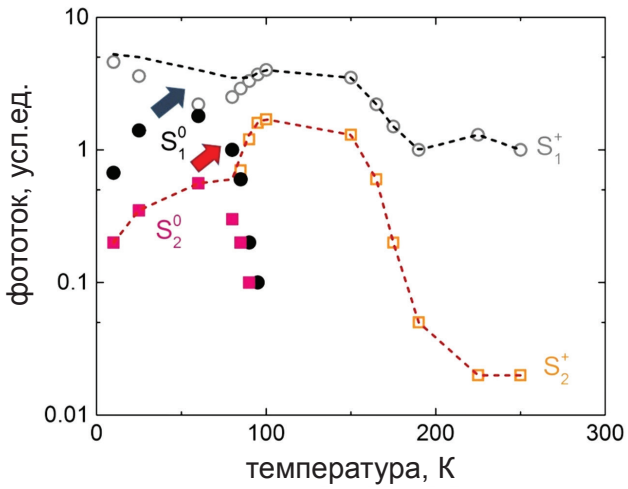


Fig. 5. The magnitude of the photocurrent amplitude of the p-n junction for the characteristic bands of the IR spectra depending on the temperature. Arrows of corresponding colors show thermal ionization transitions from neutral (pink squares – S_2^0, black circles – S_1^0) to ionic (hollow orange squares – S_2^+, hollow gray circles – S_1^+) form of sulfur impurity states. The dotted curves show the sums of photocurrents for the components (S_2^0, S_2^+ – red) and (S_1^0, S_1^+ – black).

References

1. ***S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, G. Krasin, K. Khamidullin, K. Boldyrev, D. Kirilenko, A. Yachmenev, D. Ponomarev, G. Komandin, S. Lebedev, D. Prikhod'ko, M. Kovalev***
Opt. Laser Technol., 2023, **158**, 108873
DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108873.
2. ***L. Gyongyosi, S. Imre***
Comput. Sci. Rev., 2019, **31**, 51. DOI: 10.1016/j.cosrev.2018.11.002.
3. ***N. Volet, A. Spott, E.J. Stanton, M.L. Davenport, L. Chang, I.D. Peters, T.C. Briles, I. Vurgaftman, J.R. Meyer, J.E. Bowers***
Laser Photonics Rev., 2017, **11**(2), 1600165.
DOI: 10.1002/lpor.201600165.
4. ***D.J. Thomson, L. Shen, J.J. Ackert, E. Huante-Ceron, A.P. Knights, M. Nedeljkovic, A.C. Peacock, G.Z. Mashanovich***
Opt. Express, 2014, **22**(9), 10825. DOI: 10.1364/OE.22.010825.
5. ***V. Kesaev, A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, M. Kovalev, N. Stsepuro, G. Krasin***
Opt. Mater. Express, 2021, **11**(7), 1971. DOI: 10.1364/OME.428047.
6. ***V.V. Gavrushko, A.S. Ionov, O.R. Kadriev, V.A. Lastkin***
Tech. Phys., 2017, **62**, 338. DOI: 10.1134/S1063784217020104.
7. ***S.Q. Lim, J. S. Williams***
Micro, 2022, **2**(1), 1. DOI: 10.3390/micro2010001.
8. ***Z. Tong, M. Bu, Y. Zhang, D. Yang, X. Pi***
J. Semicond., 2022, **43**(9), 093101.
DOI: 10.1088/1674-4926/43/9/093101.
9. ***S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, D. Kirilenko, P. Brunkov, A. Shakhmin, A. Rudenko, N. Melnik, R. Khmelnitskii, V. Martovitskii, M. Uspenskaya, D. Prikhodko, S. Tarelkin, A. Galkin, T. Drozdova, A. Ionin***
ACS Appl. Electron. Mater., 2021, **3**(2), 769.
DOI: 10.1021/acsaelm.0c00914.
10. ***M.A. Foster, A.C. Turner, J.E. Sharping, B.S. Schmidt, M. Lipson, A.L. Gaeta***
Nature, 2006, **441**(7096), 960. DOI: 10.1038/nature04932.
11. ***M.A. Foster, R. Salem, D.F. Geraghty, A.C. Turner-Foster, M. Lipson, A L. Gaeta***
Nature, 2008, **456**(7218), 81. DOI: 10.1038/nature07430.
12. ***V.S. Vavilov, A.R. Chelyadinskij***
Physics–Uspekhi, 1995, **165**(3), 347.
DOI: 10.3367/UFNr.0165.199503g.0347.
13. ***P. Migliorato, C.T. Elliott***
Solid State Electron., 1978, **21**(2), 443.
DOI: 10.1016/0038-1101(78)90276-9.
14. ***Yu.A. Astrov, S.A. Lynch, V.B. Shuman, L.M. Portsel, A.A. Machova, A.N. Lodygin***
Semiconductors [Fizika I tekhnika poluprovodnikov], 2013, **47**(2), 211 (in Russian).
15. ***B.K. Newman, M.J. Sher, E. Mazur, T. Buonassisi***
Appl. Phys. Lett., 2011, **98** (25), 251905. DOI: 10.1063/1.3599450.
16. ***C.B. Simmons, A.J. Akey, J.J. Krich, J.T. Sullivan, D. Recht, M.J. Aziz, T. Buonassisi***
J. Appl. Phys., 2013, **114**(24), 243514. DOI: 10.1063/1.4854835.
17. ***I. Umezu, J.M. Warrender, S. Charnvanichborikarn, A. Kohno, J.S. Williams, M. Tabbal, D.G. Papazoglou, Zhang Xi-Ch., M.J. Aziz***
J. Appl Phys., 2013, **113**(21), 213501.
DOI: 10.1063/1.4804935.
18. ***M.J. Sher, E. Mazur***
App.l Phys. Lett., 2014, **105**(3), 032103.
DOI: 10.1063/1.4890618.
19. ***L.P. Cao, Z.D. Chen, C.L. Zhang, J.H. Yao***
Front. Phys., 2015, **10**(4), 1.
DOI: 10.1007/s11467-015-0468-y.
20. ***K.F. Wang, P. Liu, S. Qu, Y. Wang, Z. Wang***
J. Mater. Sci., 2015, **50**(9), 3391. DOI: 10.1007/s10853-015-8895-2.
21. ***M.V. Limaye, S.C. Chen, C.Y. Lee, L.Y. Chen, S.B. Singh, Y.C. Shao, Y.F. Wang, S.H. Hsieh, H.C. Hsueh, L.W. Chiou, C.H. Chen, L.Y. Jang, C.L. Cheng, W.F. Pong, Y.F. Hu***
Sci. Rep., 2015, **5**(1), 1. DOI: 10.1038/srep11466.
22. ***T. Gimpel, S. Winter, M. Bossmeyer, W. Schade***
Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 2018, **180**, 168.
DOI: 10.1016/j.solmat.2018.03.001.
23. ***B. Franta, D. Pastor, H.H. Gandhi, P.H. Rekemeyer, S. Gradečak, M.J. Aziz, E. Mazur***
J. Appl. Phys., 2015, **118**(22), 225303. DOI: 10.1063/1.4937149.
24. ***S. Paulus, P. Mc Kearney, F. Völklein, S. Kontermann***
AIP Advances, 2021, **11**(7), 075014. DOI: 10.1063/5.0044678.
25. ***E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss***
Phys. Rev. B, 1984, **29**(4), 1907. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.1907.
26. ***P. Wagner, C. Holm, R. Oeder, W. Zulehner***
In *ASSP,* Vol. 24, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 1984, pp. 191–228. DOI: 10.1007/BFb0107451.
27. ***R.E. Peale, K. Muro, A.J. Sievers***
Materials Science Forum, 1991, **65-66**, 151.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.65-66.151.
28. ***X. Jin, Q. Wu, S.Huang, G. Deng, J. Yao, H. Huang, P. Zhao, J. Xu***
Opt. Mate, 2021, **113**, 110874. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.110874.
29. ***S. Kudryashov, K. Boldyrev, A. Nastulyavichus, D. Prikhod'ko, S. Tarelkin, D. Kirilenko, P. Brunkov, A. Shakhmin, R. Khamidullin, G. Krasin, M. Kovalev***
Opt. Mater. Express, 2021, **11**(11), 3792. DOI: 10.1364/OME.438023.
30. ***S.I. Kudryashov, L.V. Nguyen, D.A. Kirilenko, P.N. Brunkov, A.A. Rudenko, N.I. Busleev, A.L. Shakhmin, A.V. Semencha, R.A. Khmelnitsky, N.N. Melnik, I.N. Saraeva, A.A. Nastulyavichus, A.A. Ionin, E.R. Tolordava, Y.M. Romanova***
ACS Appl. Nano Mater., 2018, **1**(6), 2461.
DOI: 10.1021/acsanm.8b00392.
31. ***N. Stsepuro, M. Kovalev, G. Krasin, I. Podlesnykh, Y. Gulina, S. Kudryashov***
Photonics, 2022, **9**, 815. DOI: 10.3390/photonics9110815.
32. ***D.V. Lavrukhin, A.E. Yachmenev, Y.G. Goncharov, K.I. Zaytsev, R.A. Khabibullin, A.M. Buryakov, E.D. Mishina, D.S. Ponomarev***
IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol., 2021, **11**(4), 417.
DOI: 10.1109/TTHZ.2021.3079977.

Мультиспектральное усиление и детектирование ИК-поглощения в полупроводниковых и органических наноматериалах на массивах металлических наноантенн*

А.Г. Милёхин, Л.С. Басалаева, Н.Н. Курусь, С.А. Кузнецов, Е.Е. Родякина, И.А. Милёхин, Р.Б. Васильев, А.К. Гутаковский

Мы сообщаем об исследовании поверхностно-усиленного ИК-поглощения на частотах оптических колебательных мод в полупроводниковых нанокристаллах и органических пленках монослойной толщины, нанесенных на массивы золотых наноантенн. Структурные параметры наноантенн выбраны таким образом, чтобы обеспечить взаимодействие колебательных мод с локализованными поверхностными плазмонными резонансами (ЛППР), возникающими в массивах металлических (Au) наноантенн под воздействием внешнего электромагнитного излучения. На основе 3D электродинамического моделирования установлена взаимосвязь между структурными параметрами плазмонных массивов и их частотами ЛППР. При использовании нанолитографии были изготовлены массивы плазмонных линейных и Н-образных наноантенн. Частоты ЛППР плазмонных структур определены из анализа ИК-спектров пропускания, которые сильно зависят от морфологии металлических наноструктур и варьируются в широком спектральном диапазоне в зависимости от аспектного соотношения геометрических размеров. Представлены результаты сравнительного анализа усиления ИК-поглощения оптическими фононами нанокристаллов, нанесенных на массивы наноантенн на поверхности Si, SiO_2 и пьедестале SiO_2. Показана возможность реализации оптического сенсора, содержащего массивы наноантенн и обладающего несколькими ЛППР, для избирательного детектирования малого количества вещества.

Ключевые слова: фононы, локализованный поверхностный плазмонный резонанс, нанокристаллы, металлические наноантенны, ИК-спектроскопия.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№18-29-20066 и 18-32-00551).*

Введение

В последнее время метод поверхностно-усиленной ИК-спектроскопии получил широкое распространение при исследовании органических веществ, нанесенных на металлические поверхности [1, 2]. Несколько научных групп показали, что ИК-отклик органических молекул может быть значительно усилен путем осаждения молекул на наноструктурированные поверхности благородных металлов (Ag, Au, Cu и др.) [3, 4]. Источником усиления ИК-сигнала является локализованное электромагнитное поле локализованных поверхностных плазмонов,


МИЛЁХИН Александр Германович
Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН


БАСАЛАЕВА Людмила Сергеевна
Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН


КУРУСЬ Нина Николаевна
Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН


КУЗНЕЦОВ Сергей Александрович
Филиал Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН «Конструкторско-технологический институт прикладной микроэлектроники»


РОДЯКИНА Екатерина Евгеньевна
Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН


МИЛЁХИН Илья Александрович
Новосибирский государственный университет


ВАСИЛЬЕВ Роман Борисович
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова


ГУТАКОВСКИЙ Антон Константинович
Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН

возбуждаемых вблизи металлических поверхностей. В случае плоских металлических пленок ИК-отклик органической молекулы, помещенной в поле плазмона, может быть увеличен в 1000 раз [5]. Для островковых металлических пленок было обнаружено, что усиление зависит от аспектного соотношения размеров островка, или нанокластера, и зазора между нанокластерами [6]. Коэффициент усиления поля максимален для удлиненных металлических нанокластеров (наностержней или наноантенн) с большим аспектным соотношением (отношение длины к ширине) и небольшим зазором между нанокластерами [7]. Нанолитография позволила создать массивы металлических наноантенн со структурными параметрами, контролируемыми на нанометровом масштабе [8]. Наиболее распространенные линейные наноантенны имеют две моды локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), поляризованные вдоль и перпендикулярно оси наноантенны (соответственно продольная и поперечная моды). Продольная мода имеет энергию ЛППР в ИК-спектральном диапазоне и используется для экспериментов по усиленной ИК-спектроскопии. Энергия этой моды может варьироваться в зависимости от длины наноантенны от ближнего до дальнего ИК-(или терагерцевого) диапазона [9]. Энергия поперечной моды находится в видимом спектральном диапазоне, что представляет интерес для оптической спектроскопии [10], и менее значима для ИК-области спектра. Возможность контролируемого изготовления массивов однородных металлических наноантенн [11] вызвала возрождение интереса к изучению поверхностно-усиленного ИК-поглощения на адсорбатах, нанесенных на металлические массивы.

Было установлено, что линейные наноантенны, изготовленные с помощью нанолитографии, демонстрируют усиление сигнала в среднем ИК-диапазоне от колебательных мод ряда органических молекул [12] до пяти порядков величины. Максимальный отклик наблюдается при совпадении энергии ЛППР наноантенн и энергии колебательных мод исследуемого вещества [12]. Высокая чувствительность усиленной ИК-спектроскопии к колебательным модам позволила обнаружить органические и биологические вещества с чрезвычайно низкими концентрациями. Например, Adato *et al.* продемонстрировали обнаружение всего лишь 145 молекул белка, нанесенных на поверхность наноантенны [13]. В то же время молекулы полимера, нанесенные на антенну с точностью 10 нм, использовались и для определения величины ближнего поля наноантенн [14]. В настоящее время поверхностно-усиленная ИК-спектроскопия применяется вплоть до дальнего ИК-диапазона. Для данного спектрального диапазона были разработаны специальные массивы на основе наноразмерных антенн, которые позволяют определить концентрации глюкозы и фруктозы, содержащихся в растворах [15] с концентрациями до 10 мг/дл.

Несмотря на значительный прогресс в применении этого метода для органических молекул с ультрамалыми концентрациями, плазмонное усиление ИК-поглощения неорганическими наноматериалами, такими как НК, до сих пор не было широко изучено. Лишь недавно A. Toma *et al.* [16] опубликовали работу, посвященную применению поверхностно-усиленной ИК-спектроскопии для детектирования мод оптических фононов в монослое НК CdSe, осажденных на массивы наноантенн Au. Проведена оценка усиления фононного отклика нанокристаллами, индуцированного наноантеннами, которое достигает 10^6. Независимо от группы A. Toma наша группа продемонстрировала поверхностно-усиленное ИК-поглощение в среднем и дальнем ИК-диапазонах для органических веществ и неорганических НК CdSe, CdS и PbS, осажденных на линейные золотые наноантенны [17, 18].

Относительно недавно класс полупроводниковых НК расширился и были синтезированы атомно-гладкие коллоидные пластинки CdSe/CdS и CdSe/ZnS по типу ядро–оболочка, проявляющие узкий эмиссионный спектр (около 20 нм) и высокий квантовый выход (около 60%). К настоящему времени число публикаций, связанных с исследованием электронных, оптических свойств таких пластинок, интенсивно растет. Вместе с тем исследования колебательных свойств в таких системах имеют фрагментарный характер. Была исследована анизотропия массивов таких квазидвумерных систем с помощью комбинационного рассеяния света (КРС) и обнаружено расщепление фононных мод на две моды, распространяющиеся вдоль и поперек пластинки, на основе анализа спектров гигантского КРС отдельными пластинками CdSe, о чем сообщалось в работе [19].

В рамках настоящей работы мы используем наноантенны для изучения ИК-поглощения ансамблей пластинок CdSe/CdS по типу ядро–оболочка малой пространственной плотности (субмонослои нанопластинок). Причем антенны подбираются таким образом, чтобы реализовать усиление поглощения фононами ядра и оболочки.

Кроме успешной демонстрации применений метода поверхностно-усиленной ИК-спектроскопии для детектирования веществ малой концентрации, проводились фундаментальные исследования явления ЛППР в металлических наноантеннах, созданных на различных подложках. Так, например, известно, что частота ЛППР в значительной степени зависит от диэлектрической проницаемости окружающей среды. В работе [19] было исследовано влияние тонкого слоя SiO_2 (0–100 нм) на энергию ЛППР и глубину проникновения ЛПП в подложку SiO_2. Экспериментально было показано [20], что плазмонного усиления не наблюдается на расстоянии около 100 нм от антенны. В работе [21] было показано, что дифракционные моды в линейных Au-наноантеннах, распространяющиеся вдоль поверхности Si, могут быть эффективно использованы для дополнительного усиления ИК-отклика от полупроводниковых НК [18]. Нами проведены ИК-эксперименты по изучению анизотропии мод ЛППР в нано- и микроантеннах при разных углах падения и продемонстрировано, что кроме нечетных (диполь-активных) мод, обычно проявляющихся в ИК-спектрах, в ТМ-поляризации, вследствие эффекта запаздывания, происходит активация четных мод ЛППР. Помимо линейных наноантенн, в экспериментах по ИК-спектроскопии были исследованы плазмонные структуры с более сложными геометриями. Эти структуры включают в себя веерообразные наноантенны, H- и U-образные наноантенны, крестовые наноапертуры, нанокольца и нанослои. Подробное описание различных геометрий наноантенн можно найти в детальном обзоре [22]. В работе [23] было предложено применение асимметричного креста для одновременной регистрации двух мод ЛППР и детектирования двуспектрального ИК-поглощения, однако экспериментально эта идея не была использована для изучения ИК-отклика каких-либо веществ.

В зависимости от морфологии металлических структур возможно реализовать ситуации, при которых максимальное увеличение ИК-отклика может быть получено либо от локальной области (например, в зазоре между линейными наноантеннами), либо интегрально от всей структуры. Получение максимального локального усиления ИК-ответа необходимо, например, при исследовании одиночных полупроводниковых наноструктур, находящихся в зазоре между наноантеннами, а получение максимального интегрального усиления принципиально важно для детектирования малых количеств веществ и создания на этой основе оптических сенсоров.

Зачастую ставится задача не только детектирования малых концентраций аналита, но и идентификации его химической структуры. Эта задача является актуальной для широкого круга органических веществ, имеющих схожее химическое строение, в частности стероидных гормонов, которые обладают специфичной реакционной активностью, но имеют близкие физико-химические свойства. В связи с этим разработка новых оперативных методов идентификации и анализа является весьма актуальной и своевременной задачей.

В рамках настоящей работы реализован подход для исследования мультиспектрального поверхностно-усиленного ИК-поглощения на полупроводниковых и органических наноструктурах одновременно на нескольких частотах колебательных мод.

Для избирательного детектирования определенных молекул необходимо знать частотное положение нескольких характеристических колебаний, поскольку аналиты сходного строения проявляют близкие частоты колебательных мод. Поэтому нами предложен новый дизайн массивов наноантенн, позволяющий реализовать на одном массиве наноантенн несколько плазмонных резонансов.

Новым подходом является и оптимизация дизайна наноантенн с целью получения максимального усиления локального электромагнитного поля вблизи наноантенн и, как следствие, усиления ИК-поглощения аналитом, находящимся в этом поле. Так, например, выбор периода наноантенн осуществлялся таким образом, чтобы энергия первой дифракционной моды, распространяющейся вдоль поверхности структуры, совпадала с энергией ЛППР. Предложено и формирование наноантенн на подслое SiO_2, что также обеспечивает дальнейшее увеличение сигнала.

Экспериментальная часть

Однородные массивы наноантенн Au (3×3 мм^2) со структурными параметрами, определенными из расчетов, были сформированы либо на подложках из чистого Si (001), либо на подложках, покрытых слоем SiO_2 различной толщины (8 и 77 нм), при использовании сканирующей электронной литографии на установках Raith 150 и Raith Pioneer lithography system (Германия), подобно тому, как описано в [24]. Ширина (высота) была выбрана равной 60 нм (50 нм), а длина антенн варьировалась в пределах 20–200 нм и 2–15 мкм соответственно. Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) массивов наноструктур получены с использованием систем Hitachi SU 8220 и Raith-150 при ускоряющем напряжении 10 кВ, апертуре 30 мкм и рабочем расстоянии 6 мм.

Спектры ИК-пропускания массивов наноантенн Au измерялись в спектральном диапазоне от 100 до 4 000 см$^{-1}$ с использованием фурье-спектрометра Bruker Vertex 80v. Для дальнейших оценок вычислялось и анализировалось отношение спектров пропускания ИК-излучения, соответствующих поляризации света вдоль и перпендикулярно оси массивов наноантенн.

Результаты и обсуждение

На *рисунке 1a* представлены типичные СЭМ-изображения фрагментов массивов наноантенн Au разной длины. Спектры ИК-пропускания изготовленных наноантенн разной длины показаны на *рисунке 1b*. Спектры демонстрируют четкие глубокие минимумы, положение которых находится в широком спектральном диапазоне от 170 до 4 000 см$^{-1}$ и соответствует энергии ЛППР. С увеличением длины антенны частота ЛППР уменьшается [17].

На *рисунках 1c и 1d* представлены СЭМ-изображения наноантенн H-типа, оптимизированных под частоты 250 и 340 см$^{-1}$ соответственно. Массивы линейных и H-образных наноантенн использовались как подложки для нанесения органических пленок и полупроводниковых нанопластинок и нанолистов CdSe/CdS, сформированных с помощью коллоидной химии по типу ядро–оболочка. Толщина ядра CdSe составляла 0.6 нм, толщина оболочки CdS варьировалась от 1 до 4 монослоев (МС, 1 МС>0.3 нм) и суммарная толщина наноструктуры составляла 1.5-2.5 нм. Пластинки размером 100–200 нм имеют преимущественно прямоугольную форму (*рис. 1f*). Подробное описание технологии создания полупроводниковых наноструктур представлено в работах [25, 26]. Для нанесения однородных покрытий нанопластинок использовалась технология Ленгмюра – Блоджетт [27]. На *рис. 1f* показано СЭМ-изобра-

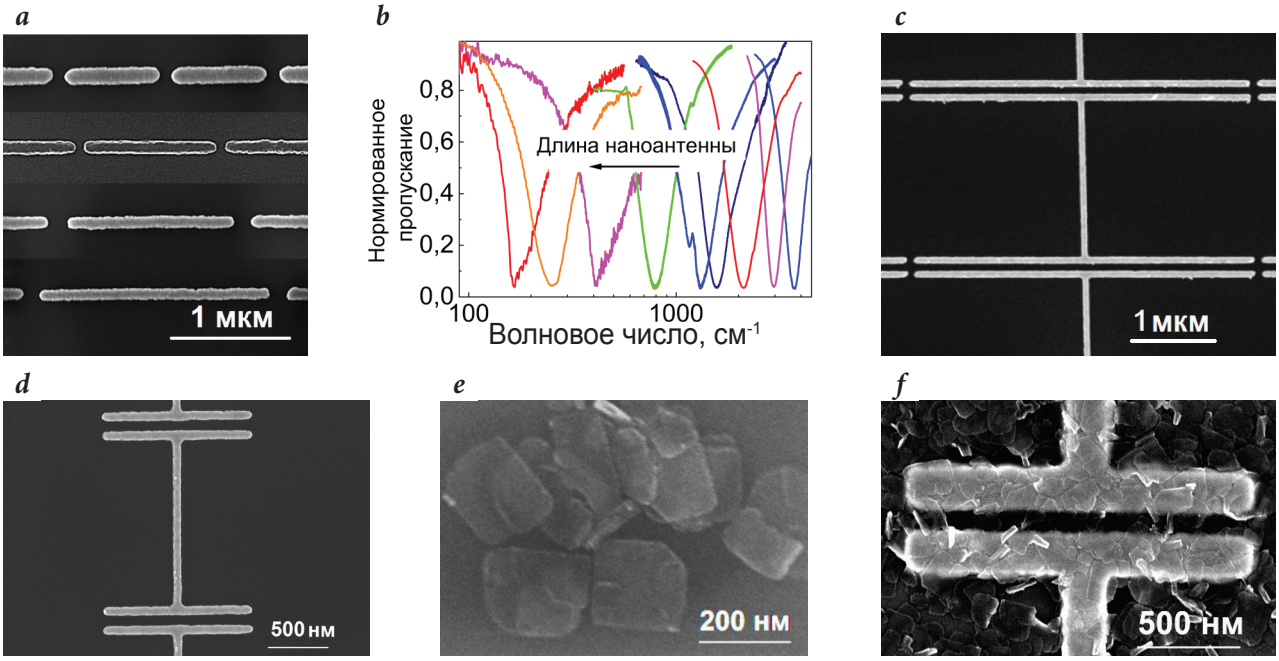


Рис. 1. *a – Типичные СЭМ-изображения фрагментов массивов наноантенн Au. b – Нормированные ИК-спектры массивов наноантенн различной длины. c и d – Наноантенны H-типа, оптимизированные для частот ЛППР при 250 и 340 см$^{-1}$ соответственно. e и f – Нанопластинки CdSe/CdS, нанесенные на поверхность пленки Au и массива золотых наноантенн H-типа, оптимизированного для частоты ЛППР 185 см$^{-1}$ соответственно.*

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-117-01-109-121 № 1 (117) январь–март 2023 г.

жение покрытия толщиной в 1 монослой нанопластинок CdSe/4CdS на массиве наноантенн Au, оптимизированных для частоты ЛППР 185 см$^{-1}$.

Электродинамическое моделирование

Для оптимизации структурных параметров массивов золотых наноантенн на диэлектрических подложках, расчета спектров их пропускания и нахождения коэффициентов усиления поля применялся пакет полноволнового трехмерного электродинамического моделирования ANSYS Electromagnetics Suite v.19.2, использующий высокочастотный симулятор HFSS [28] для численного решения уравнения Максвелла в частотной области с использованием метода конечных элементов.

В ANSYS HFSS моделирование регулярного массива наноантенн осуществлялось с использованием режима портов Флоке и периодических граничных условий Master–Slave, примененных к элементарной ячейке периодической структуры (*рис. 2а*). Данный режим предполагает возбуждение структуры плоской волной с представлением дифрагированного поля на портах в виде суперпозиции мод Флоке, из которых при расчете в интересующем интервале частот учитывались только свободно распространяющиеся (незатухающие) дифракционные гармоники. Выбор последних в HFSS осуществлялся исходя из значения верхней частоты исследуемого спектрального диапазона с использованием встроенного калькулятора мод, который позволяет определить эванесцентный или незатухающий тип моды Флоке на основе положительной определенности правой части дисперсионного соотношения периодической структуры, связывающей квадрат z-компоненты волнового вектора $k_{z,mn}$ моды с целочисленными пространственными индексами (m, n) и квадрата ее угловой частоты ω [29]:

$$k_{z,mn}^2 = \varepsilon \frac{\omega^2}{c_0^2} - \left(\frac{2\pi m}{G_x}\right)^2 - \left(\frac{2\pi n}{G_y}\right)^2,$$

где c_0 – скорость света в вакууме, ε – диэлектрическая проницаемость среды, в которой рассматривается мода

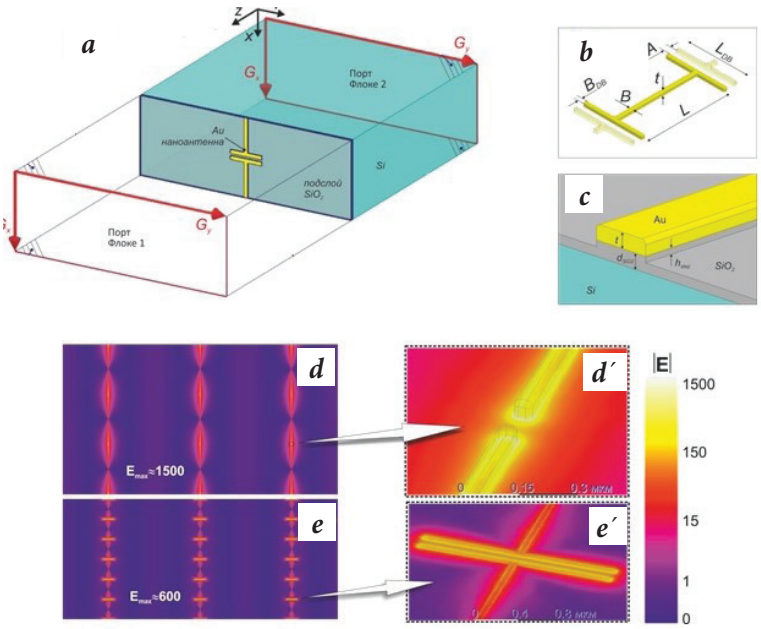


Рис. 2. a – Задание расчетной области при моделировании массива наноантенн в ANSYS HFSS. b – Геометрия наноантенны H типа. Линейные антенны соответствуют случаю $L_{DB} \equiv B$. В модели сглаживание кромки металла осуществлялось посредством операции Fillet с радиусом скругления 15 нм. c – Иллюстрация геометрии подслоя SiO_2 и ступеньки в нем. d, e – Визуализация распределения электрического поля на открытой поверхности подложки с линейными наноантеннами и антеннами H типа соответственно (на подрисунках d´ и e´ показана увеличенная область вблизи торцов антенн) на примере оптимизированного случая максимального усиления для частоты плазмонного резонанса 190 см$^{-1}$ при $d_{SiO2} = h_{step} = 0$. Можно видеть, что линейные антенны дают большие пиковые значения |E| (1 500 против 600).

Флоке, G_x, G_y – латеральные периоды структуры по x- и y-осям соответственно. Отметим, что один из портов Флоке (порт 2 на *рис. 2а*) принципиально задавался расположенным на поверхности кремния. Это позволило избежать проблемы с интерференцией в подложке Si конечной толщины, тем самым моделируя случай полубесконечной среды без использования на порте искусственного согласующего слоя типа PLM (perfectly matched layer). Расстояние от портов Флоке до плоскости расположения наноантенны выбиралось равным не менее $max(G_x, G_y)$.

В расчетах значения диэлектрической проницаемости кремния и SiO_2 подставлялись из литературных данных [30]. В частности, в интересующем спектральном диапазоне кремний фактически не обнаруживает частотной дисперсии, его показатель преломления близок к n_{Si}=3.4196, а тангенс потерь в расчетах может закладываться равным нулю. Для диэлектрической проницаемости золота ε_{Au} использовалась хорошо зарекомендовавшая себя при описании большинства металлов классическая модель Друде [31]:

$$\varepsilon_{Au}(\nu) = 1 - \frac{\nu_p^2}{\nu \cdot (\nu + j \cdot \nu_c)},$$

где ν – линейная частота излучения, $\nu_p \cong 72500$ см$^{-1}$ и $\nu_c \cong 216$ см$^{-1}$ – линейные плазменная частота и частота столкновений соответственно.

В моделировании рассматривались как линейные наноантенны (*рис. 2, d, d´*), так и антенны Н-типа, которые получались из линейных путем введения поперечных перемычек на торцах линейной части наноантенн (*рис. 2a, b, e, e´*). Интерес к антеннам Н-типа обусловлен тем фактом, что наличие поперечной перемычки позволяет эффективно увеличить до некоторого предела пространственную область усиления поля вблизи торцов, когда, несмотря на падение пиковых значений модуля электрического поля $|\boldsymbol{E}(x,y,z)|$ в сравнении со случаем чисто линейных антенн, получается выигрыш в терминах интегрального коэффициента усиления (E^2). Последний рассчитывается на частоте плазмонного резонанса как интегральное среднее по площади элементарной ячейки структуры в пределах высоты нанокристалла h=6 нм с использованием встроенного калькулятора полей ANSYS HFSS:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{\int_0^h \int_{-\frac{1}{2}Gy}^{\frac{1}{2}Gy} \int_{-\frac{1}{2}Gx}^{\frac{1}{2}Gx} |\boldsymbol{E}(x,y,z)|^2 \, dx\, dy\, dz}{\int_0^h \int_{-\frac{1}{2}Gy}^{\frac{1}{2}Gy} \int_{-\frac{1}{2}Gx}^{\frac{1}{2}Gx} dx\, dy\, dz}.$$

Задача оптимизационного анализа при полноволновом моделировании состояла в нахождении оптимальных значений длины антенн L, поперечного периода G_y, длины перемычки L_{DB}, а также высоты ступеньки h_{step} в подслое SiO_2, обеспечивающих требуемое частотное положение плазмонного резонанса и максимальный коэффициент усиления $\langle E^2 \rangle$ при заданных (ограниченных технологией изготовления) структурных параметрах A=100 нм, B=B_{DB}=100 нм, t=50 нм, d_{SiO_2}=0, 50 нм.

На примере наноантенн на кремнии установлено, что усиление максимально, когда поперечный период наноантенн соответствует совпадению длины волны плазмонного резонанса с длиной волны первой точки дифракции, то есть точки возбуждения первой дифракционной гармоники, отнесенной к Si (распространяющейся в кремнии, как приповерхностная волна). Показано, что коэффициент усиления возрастает с падением эффективного показателя преломления диэлектрического окружения наноантенны. При этом, как было установлено в результате расчетов и подтверждено экспериментально, антенны, сформированные на подложке Si с подслоем SiO_2, демонстрируют увеличение сигнала ИК-поглощения модами SO фононов в 3.5 раза по сравнению со случаем без подслоя (*рис. 2e*). Более того, можно использовать антенны со ступенькой из SiO_2 (пьедесталом) вместо сплошного слоя SiO_2. Расчеты коэффициента усиления при различной высоте ступеньки показали, что усиление ИК-поглощения может в 7.5 раз превышать усиление наноантенн использованного нами ранее дизайна. Определены структурные параметры наноантенн, при которых энергия ЛППР на пьедестале совпадает с энергией оптических фононов в нанокристаллах. Наноантенны для нескольких значений частоты ЛППР с оптимизированными структурными параметрами приведены на *рис. 1c, d, f*. СЭМ-изображение наноантенн с пьедесталом представлено на *рис. 3a, b*.

Поверхностно-усиленная ИК-спектроскопия

Массивы наноантенн с энергией ЛППР в дальнем ИК-диапазоне позволили обнаружить моды поверхностных оптических (SO) фононов монослойных покрытий нанопластинок CdSe/4CdS (*рис. 4*). Для этого были сформированы массивы наноантенн Н-типа на подложке Si, на подложке Si с подслоем SiO_2 толщиной 50 нм и на пьедестале SiO_2 высотой 6 нм. Структурные параметры двух наборов наноантенн были выбраны на основе моделирования таким образом, чтобы реализовать ЛППР на частотах, близких к частотам оптических фононов ядра и оболочки. На *рис. 4a и b* представлены ИК-спектры пропускания наноантенн на слое SiO_2 и на пьедестале с минимумами, соответствующими частотам ЛППР, при 250 и 200 см$^{-1}$. Эти значения находятся в диапазоне между частотами продольных и поперечных оптических фононов оболочки CdS и ядра CdSe соответственно. При одновременном нанесении монослойных покрытий из нанопластинок CdSe/4CdS в ИК-спектрах структур возникает особенность при 244 см$^{-1}$, интенсивность которой растет от антенн, сформированных на Si, на подслое SiO_2, и достигает максимальной величины к антеннам на пьедестале. Особенность при 244 см$^{-1}$ соответствует значению ТО фонона в оболочке CdS. В ИК-спектрах структур, рассчитанных на усиление сигнала от ядра CdSe, особенность вблизи 200 см$^{-1}$, интерпретированная как мода поверхностных оптических (SO) фононов ядра. Подобная мода наблюдалась нами ранее для сферических НК CdSe [18].

Заметим, что эта мода возникает только в случае нанесения нанопла-

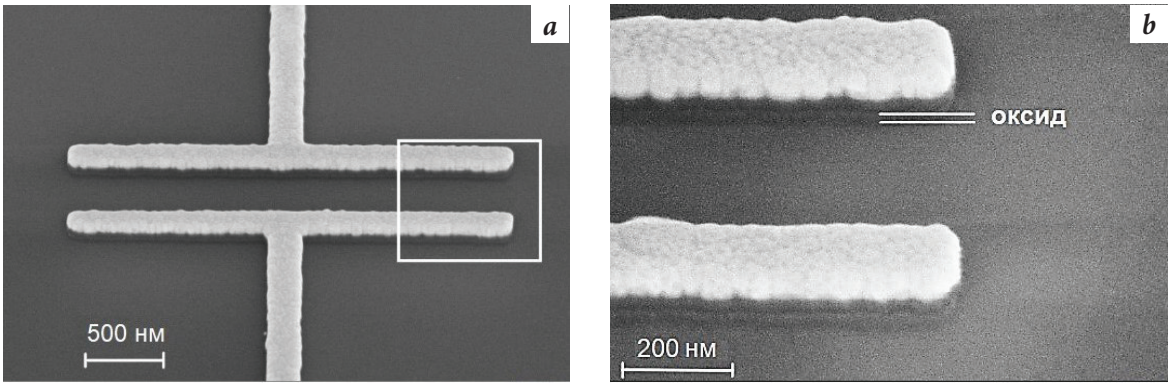


Рис. 3. *СЭМ-изображения: a – фрагмента Н-образных наноантенн Au на пьедестале SiO_2 (зазор между антеннами) для усиления ИК-отклика оптическими фононами нанопластинок CdSe/CdS; b – увеличенного зазора между антеннами (белый прямоугольник на рис. 3a).*

стинок на массивы наноантенн, сформированные на пьедестале, в то время как заметного сигнала для антенн на Si и подслое SiO_2 не наблюдается. По всей видимости, это связано с влиянием диэлектрического окружения оболочки на интенсивность фононного отклика ядра, приводящего к уменьшению электромагнитного поля в ядре. Таким образом, использование двух типов массивов с наноантеннами, структурные параметры которых оптимизированы таким образом, что их энергии ЛППР совпадают с энергией оптических фононов CdS и CdSe, является новым перспективным подходом для изучения фононного ответа ядра и оболочки.

Этот подход можно распространить для изучения колебательных состояний малых концентраций органических веществ. Частоты колебательных состояний в большинстве органических материалов расположены в среднем ИК-диапазоне, для которого разработан широкий набор интенсивных источников излучения и эффективных фотодетекторов. Это позволило нам реализовать на одном чипе 4 массива линейных наноантенн с разной длиной, структурные параметры рассчитаны таким образом, чтобы энергии четырех ЛППР совпадали с энергией основных колебательных мод в выбранном органическом материале.

На *рис. 5a* и *b* представлены СЭМ-изображения фрагментов 4 сформированных массивов линейных наноантенн разной длины для усиления ИК-поглощения в 4 спектральных диапазонах. Выбор частот ЛППР обусловлен выбором в качестве модельной структуры бегеновой кислоты и наличием в этих спектральных областях основных полос поглощения на собственных колебаниях бегеновой кислоты. Площадь, занимаемая массивом наноантенн с определенной длиной, была различной, чтобы обеспечить одинаковую интенсивность полос ЛППР. На *рис. 5c* приведен ИК-спектр пропускания такого чипа, который проявляет 4 интенсивные

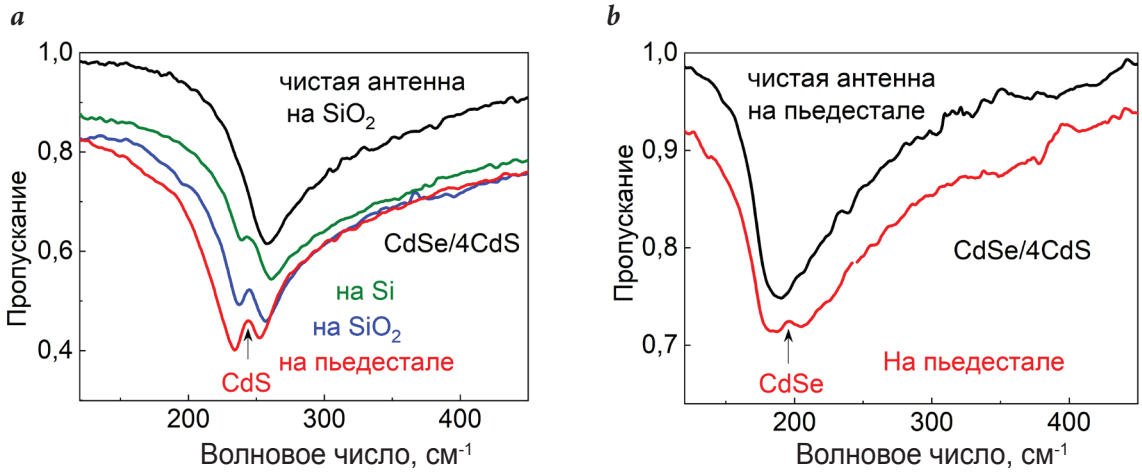


Рис. 4. *a – ИК-спектры пропускания в области частот оптических фононов CdS чистого массива наноантенн на подслое SiO_2 в сравнении с массивами наноантенн на Si, подслое SiO_2 и пьедестале после нанесения покрытия нанопластинок CdSe/4CdS толщиной 2 монослоя. b – ИК-спектры пропускания в области частот оптических фононов CdSe массива наноантенн на пьедестале до и после нанесения покрытия нанопластинок CdSe/4CdS толщиной 1 монослой. Спектры структур после нанесения сдвинуты по вертикали для удобства восприятия.*

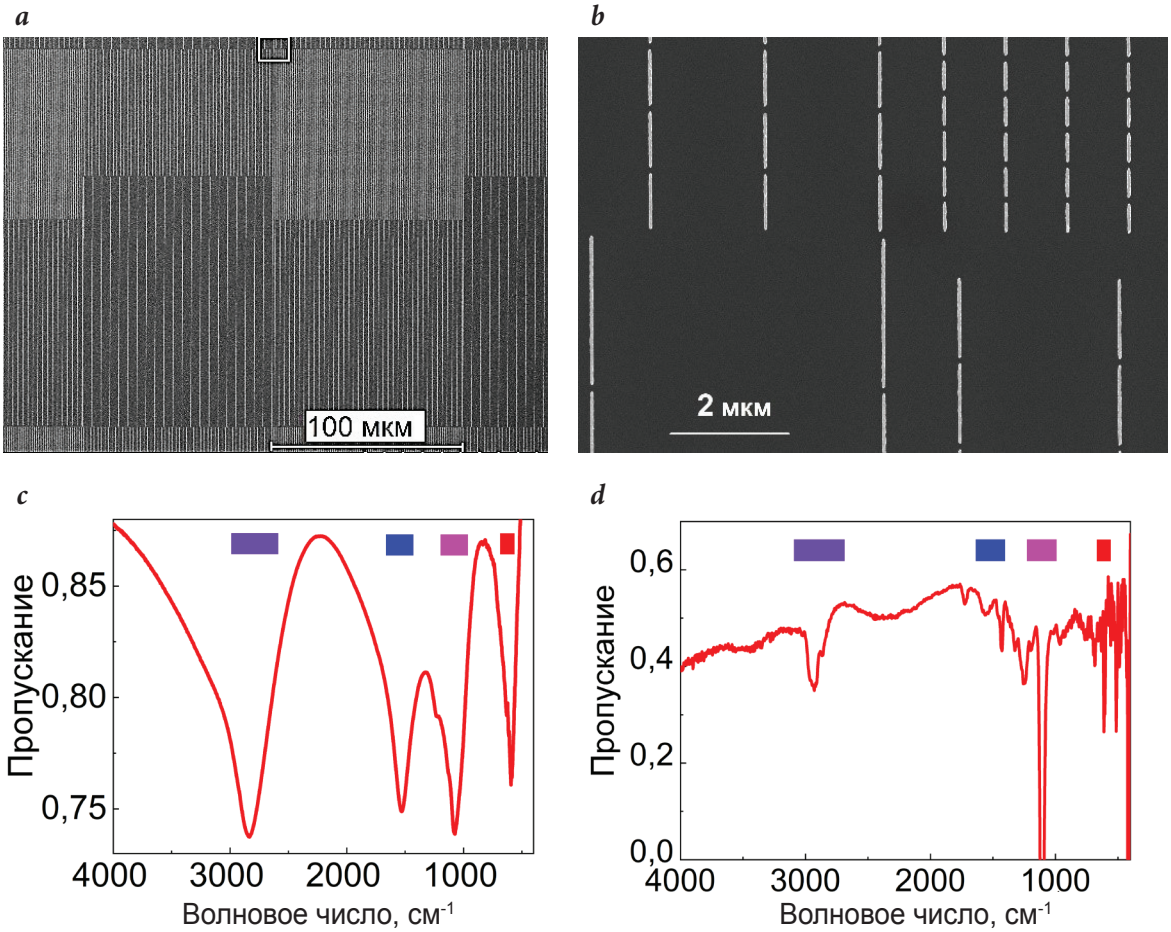


***Рис. 5. a, b** – СЭМ-изображения фрагмента чипа с 4 сформированными массивами линейных наноантенн разной длины для усиления ИК-поглощения в 4 спектральных диапазонах. c – Типичные ИК-спектры пропускания линейных антенн с четырьмя резонансами ЛППР. Цветными прямоугольниками схематично показаны ширины полосы поглощения на ЛППР на полувысоте. d – ИК-спектр пропускания монослоя бегеновой кислоты, нанесенного на структуру с наноантеннами, нормированный на спектр пропускания чипа до нанесения.*

полосы ЛППР. На чип методом Ленгмюра–Блоджетт была нанесена пленка бегеновой кислоты толщиной 1 монослой. ИК-спектр пропускания чипа с пленкой, нормированный на спектр пропускания чипа без пленки, представлен на *рис. 5d*. Как видно из рисунка, ИК-спектр проявляет ряд линий, обусловленных колебательными состояниями в монослое бегеновой кислоты, что подтверждает эффективность работы чипа.

Заключение

Развитие методов нанолитографии и электродинамического моделирования способствовало ренессансу поверхностно-усиленной инфракрасной спектроскопии. Возможность контролируемого изменения энергии локализованного поверхностного плазмонного резонанса в широком спектральном диапазоне от видимого до терагерцевого путем вариации структурных параметров и морфологии плазмонных наноантенн обеспечила возможность значительного усиления характерных колебательных мод в органических и неорганических наноструктурах. Созданные массивы наноантенн позволили наблюдать оптические фононные моды в полупроводниковых нанокристаллах – нанопластинок CdSe/CdS, формированных по типу ядро–оболочка. Причем становится возможным изучать фононы как ядра, так и оболочки в монослойных покрытиях нанопластинками за счет подстройки резонанса энергии плазмона наноантенн к энергии фононов CdSe и CdS в полупроводниковых наноструктурах. Использование одновременно массивов наноантенн с разными структурными параметрами на одном чипе позволяет реализовать несколько плазмонных резонансов в среднем ИК-диапазоне с энергией, близкой к энергии основных колебательных мод органических наноструктур. Экспериментально показано на примере одного монослоя бегеновой кислоты, нанесенного на поверхность такого чипа, что массивы с четырьмя

модами ЛППР демонстрируют усиление сигнала ИК-поглощения колебательными модами бегеновой кислоты и могут быть использованы для детектирования и идентификации малых концентраций органических веществ.

Авторы благодарят ЦКП «Наноструктуры» ИФП СО РАН и ЦКП ВТАН НГУ за проведение измерений на научном оборудовании.

Литература

1. ***L.H. Little***
Infrared Spectra of Adsorbed Species, UK, London, Academic Press Inc., 1966. 428 pp. DOI: 10.1016/0022-2860(68)87063-2.
2. ***F.M. Hoffmann***
Surf. Sci. Rep., 1983, **3**, 109. DOI: 10.1016/0167-5729(83)90001-8.
3. ***M. Osawa***
В *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Eds J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, USA, NY, New York, John Wiley and Sons, 2002, 785 pp.
4. ***R. Aroca***
Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy, USA, New Jersey, John Wiley & Sons, 2006, 233 pp. DOI: 10.1002/9780470035641.
5. ***A. Hartstein, J.R. Kirtley, J.C. Tsang***
Phys. Rev. Lett., 1980, **45**, 201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.201.
6. ***M. Osawa***
В *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Ser. Topics in Applied Physics*, Vol. 81, Ed. S. Kawata, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2001, pp. 163–187. DOI: 10.1007/3-540-44552-8_9.
7. *Nanoantenna: Plasmon-Enhanced Spectroscopies for Biotechnological Applications*, Eds M.L. de la Chapelle, A. Pucci, USA, NY, New York, Jenny Stanford Publishing, 2013, 452 pp. DOI: 10.1201/b14594.
8. ***P. Biagioni, J.-S. Huang, B. Hecht***
Rep. Prog. Phys., 2012, **75**, 024402-1-40.
DOI: 10.1088/0034-4885/75/2/024402.
9. ***L. Razzari, A. Toma, M. Clerici, M. Shalaby, G. Das, C. Liberale, M. Chirumamilla, R.P. Zaccaria, F. De Angelis, M. Peccianti, R. Morandotti, E. Di Fabrizio***
Plasmonics, 2013, **8**, 133. DOI: 10.1007/s11468-012-9439-0.
10. ***C. D'Andrea, J. Bochterle, A. Toma, C. Huck, F. Neubrech, E. Messina, B. Fazio, O.M. Maragò, E. Di Fabrizio, M. Lamy de La Chapelle, P.G. Gucciardi, A. Pucci***
ACS Nano, 2013, **7**, 3522. DOI: 10.1021/nn4004764.
11. ***S. Aksu, A.A. Yanik, R. Adato, A. Artar, M. Huang, H. Altug***
Nano Lett., 2010, **10**, 2511. DOI: 10.1021/nl101042a.
12. ***F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri, J. Aizpurua***
Phys. Rev. Lett., 2008, **101**, 157403.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.157403.
13. ***R. Adato, A.A. Yanik, J.J. Amsden, D.L. Kaplan, F. Omenetto, M.K. Hong, S. Erramilli, H. Altug***
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2009, **106**, 19227.
DOI: 10.1073/pnas.0907459106.
14. ***D. Dregely, F. Neubrech, H. Duan, R. Vogelgesang, H.Giessen***
Nat. Commun., 2013, **4**, 2237-1-9. DOI: 10.1038/ncomms3237.
15. ***D.-K. Lee, J.-H. Kang, J.-S. Lee, H.-S. Kim, C. Kim, J. H. Kim, T. Lee, J.-H. Son, Q.-H. Park, M. Seo***
Sci. Rep., 2015, **5**, 15459. DOI: 10.1038/srep15459.
16. ***A. Toma, S. Tuccio, M. Prato, A. De Donato F. Perucchi, P. Di Pietro, S. Marras, C. Liberale, R.P. Zaccaria, F. De Angelis, L. Manna, S. Lupi, E. Di Fabrizio, L. Razzari***
Nano Lett., 2015, **15**, 386. DOI: 10.1021/nl503705w.
17. ***A.G. Milekhin, O. Cherkasova, S.A. Kuznetsov, I.A. Milekhin, E.E. Rodyakina, A.V. Latyshev, S. Banerjee, G. Salvan, D.R.T. Zahn***
Beilstein J. Nanotechnol., 2017, **8**, 975.
DOI: 10.3762/bjnano.8.99.
18. ***A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, S.A. Kuznetsov, I.A. Milekhin, E.E. Rodyakina, A.V. Latyshev, V.M. Dzhagan, D.R.T. Zahn***
J. Phys. Chem. C, 2017, **121**(10), 5779.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11431.
19. ***I.A. Milekhin, S.A. Kuznetsov, E.E. Rodyakina, A.G. Milekhin, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn***
Beilstein J. Nanotechnol., 2016, **7**, 1519.
DOI: 10.3762/bjnano.7.145.
20. ***F. Neubrech, S. Beck, T. Glaser, M. Hentschel, H. Giessen, A. Pucci***
ACS Nano, 2014, **8**(6), 6250.
DOI: 10.1021/nn5017204.
21. ***D. Weber, P. Albella, P. Alonso-González, F. Neubrech, H. Gui, T. Nagao, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, A. Pucci***
Opt. Express, 2011, **19**(16), 15047.
DOI: 10.1364/OE.19.015047.
22. ***F. Neubrech, C. Huck, K. Weber, A. Pucci, H. Giessen***
Chem. Rev., 2017, **117**, 5110.
DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00743.
23. ***K. Chen, R. Adato, H. Altug***
ACS Nano, 2012, **6**(9), 7998. DOI: 10.1021/nn3026468.
24. ***N.A. Yeryukov, A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, E.E. Rodyakina, E.S. Sheremet, M. Ludemann, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn***
Thin Solid Films, 2013, **543**, 35. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.070.
25. ***N.N. Kurus, A.G. Milekhin, R.I. Sklyar, B.M. Saidzhonov, R.B. Vasiliev, S.V. Adichtchev, N.V. Surovtsev, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn***
J. Phys. Chem. C, 2022, **126**(16), 7107. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00276.
26. ***Д.А. Куртина, Л.Д. Козина, А.В. Гаршев, Р.Б. Васильев***
Вестник РФФИ, 2019, **3**(103), 26.
DOI: 10.22204/2410-4639-2019-103-03-26-34.
27. ***A.G. Milekhin, N.A Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, S.S. Kosolobov, A.V. Latyshev, N.V. Surovtsev, S.V Adichtchev, C. Himcinschi, E.I. Zenkevich, W.-B. Jian, D.R.T. Zahn***
J. Phys. Chem. C,, 2012, **116**, 17164. DOI: 10.1021/jp210720v.
28. *ASYS HFSS*
(https://www.ansys.com/products/electronics/ansys-hfss).
29. ***B.A. Munk***
Frequency Selective Surfaces: Theory and Design, USA, NY, New York, John Wiley & Sons, 2000, 440 pp.
30. *Handbook of Optical Constants of Solids in 5 Vols, Vol. 3.*
Ed. E.D. Palik, USA, MA, Cambridge, Elsevier Inc., Academic Press, 1998, 999 pp.
31. ***M.A. Ordal, L.L. Long, R.J. Bell, S.E. Bell, R.R. Bell, R.W. Alexander, C.A. Ward***
Appl. Opt., 1983, **22**, 1099. DOI: 10.1364/ao.22.001099.

English

Multispectral Enhancement and Detection of IR Absorption in Semiconductor and Organic Nanostructures on Metal Nanoantenna Arrays*

Alexander G. Milekhin
Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS
13 Lavrentiev Ave.,
Novosibirsk, 630090, Russia
milekhin@isp.nsc.ru

Lyudmila S. Basalaeva
Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS
13 Lavrentiev Ave.,
Novosibirsk, 630090, Russia
basalaeva@isp.nsc.ru

Nina N. Kurus
Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS
13 Lavrentiev Ave.,
Novosibirsk, 630090, Russia
kurus@isp.nsc.ru

Sergei A. Kuznetsov
Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS,
Novosibirsk Branch "TDIAM"
2/1 Lavrentiev Ave.,
Novosibirsk, 630090, Russia
sakuznetsov@nsu.ru

Ekaterina E. Rodyakina
Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS
13 Lavrentiev Ave.,
Novosibirsk, 630090, Russia
rodyakina@isp.nsc.ru

Ilya A. Milekhin
Novosibirsk State University
1 Pirogova Str.,
Novosibirsk, 630090, Russia
i.milekhin@g.nsu.ru

Roman B. Vasiliev
Lomonosov Moscow State University
1 Leninskie Gory,
Moscow, 119991, Russia
romvas@inorg.chem.msu.ru

Anton K. Gutakovskii
Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS
13 Lavrentiev Ave.,
Novosibirsk, 630090, Russia
gut@isp.nsc.ru

Abstract

We report on the study of surface-enhanced IR absorption at the frequencies of optical vibrational modes in semiconductor nanocrystals and organic films of monolayer thickness deposited on arrays of gold nanoantennas. The structural parameters of nanoantennas are chosen in such a way as to ensure the interaction of vibrational modes with localized surface plasmon resonances (LSPR) arising in arrays of metallic (Au) nanoantennas under external electromagnetic radiation. Using the 3D electrodynamic modeling, the relationship between the structural parameters of plasmon arrays and their LSPR frequencies has been established. Arrays of plasmonic linear and H-shaped nanoantennas were fabricated using nanolithography. The LSPR frequencies of the plasmon structures are determined from the analysis of IR transmission spectra, which strongly depend on the morphology of metallic nanostructures and vary in a wide spectral range depending on the aspect ratio of geometric dimensions. The results of a comparative analysis of the enhancement of the IR absorption by optical phonons of nanocrystals deposited on arrays of nanoantennas on the Si, SiO_2 surface, and SiO_2 pedestal are presented. The possibility of implementing an optical sensor containing nanoantenna arrays and possessing several LSPRs for selective detection of a small amount of matter is shown.

Keywords: phonons, localized surface plasmon resonance, nanocrystals, metal nanoantennas, IR spectroscopy.

**The work was financially supported by RFBR (projects 18-29-20066 and 18-32-00551).*

Images & Tables

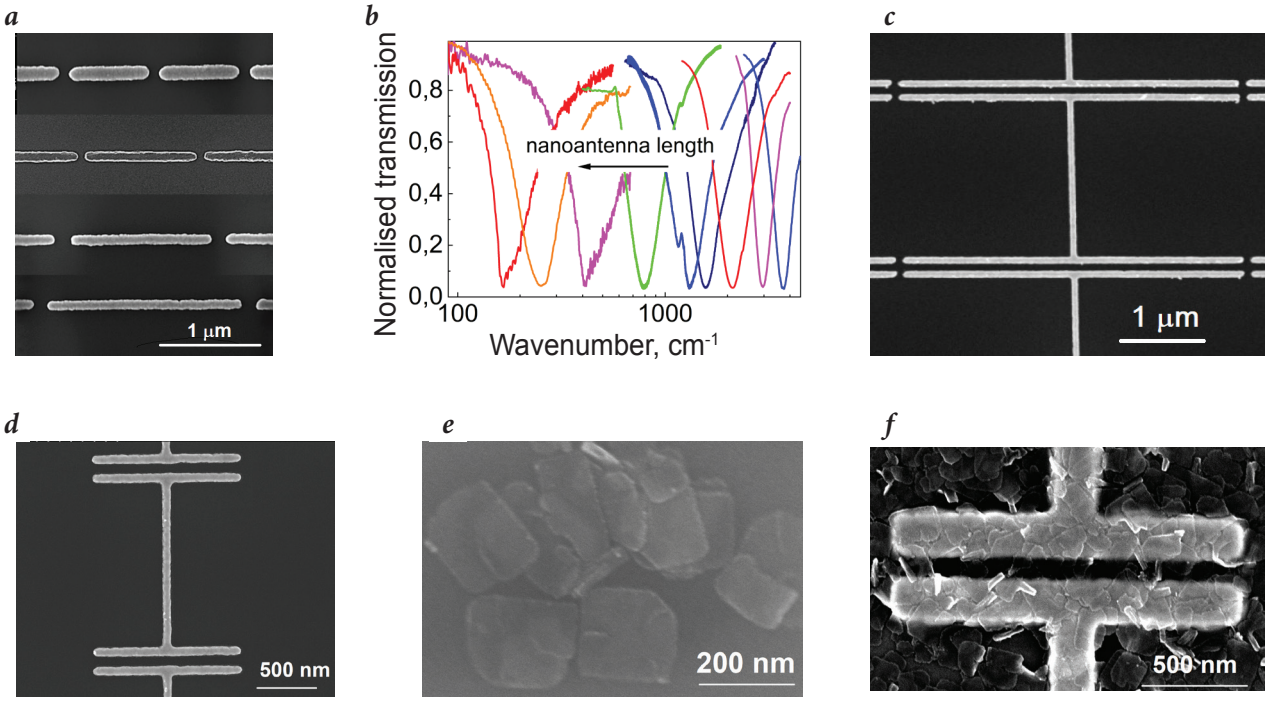


Fig. 1. a – Typical SEM images of Au nanoantenna array fragments. b – Normalised IR spectra of Au nanoantenna arrays with different length. c and d – H-type nanoantennas optimized for LSPR frequencies at 250 and 340 cm^{-1} respectively. e and f – CdSe/CdS nanoplatelets, deposited on Au film surface and H-type nanoantenna arrays optimized for LSPR frequencies at 185 cm^{-1} respectively.

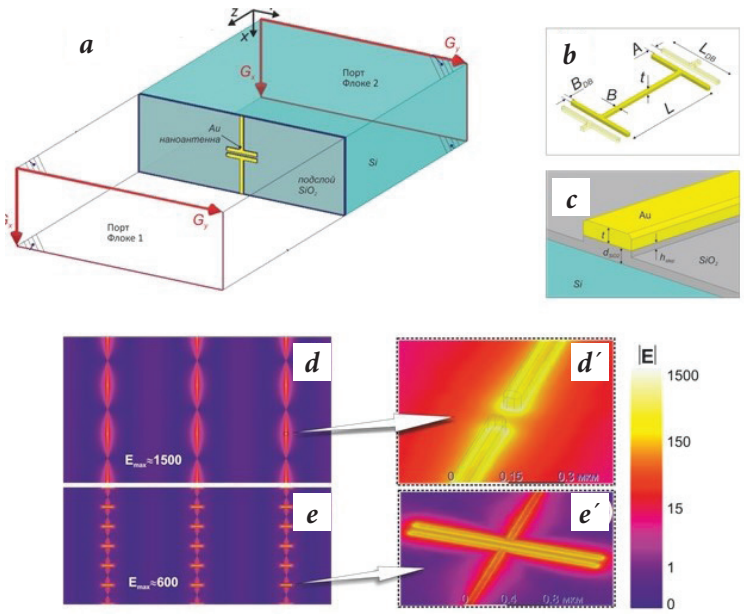


Fig. 2. a – Calculation area for simulation of nanoantenna array with ANSYS HFSS. b – Geometry of H-type nanoantennas. For linear antennas $L_{DB} \equiv B$. In the model the option Fillet was used to round off the metal edges with a radius of 15 nm. c – Geometry of SiO_2 sublayers and the pedestal. d, e – Distribution of electric field near the surface of substrate with linear and H-type nanoantennas (Figs d´ и e´ show the enlarged areas near the nanoantenna edges) for the case of optimized nanoantenna with LSPR frequency of 190 см$^{-1}$ and $d_{SiO2} = h_{step} = 0$. As one can see, the linear nanoantennas provide larger maximal values |E| (1 500 vs 600).

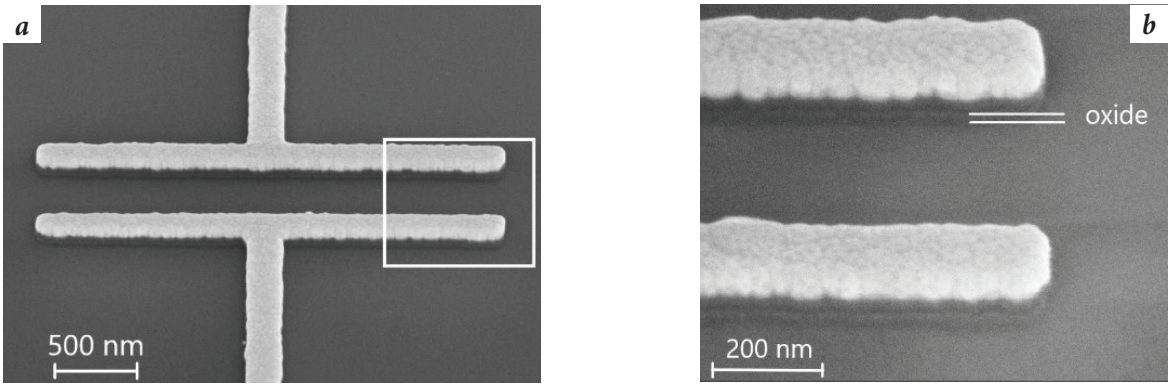


Fig. 3. SEM images of a – fragment of H-type Au nanoantennas on a SiO_2 pedestal (a gap between nanoantennas) used for enhancemen of IR response by optical phonons in CdSe/CdS nanoplatelets. b – enlarged image of the gap between nanoantennas (white rectangular in Fig. 3a).

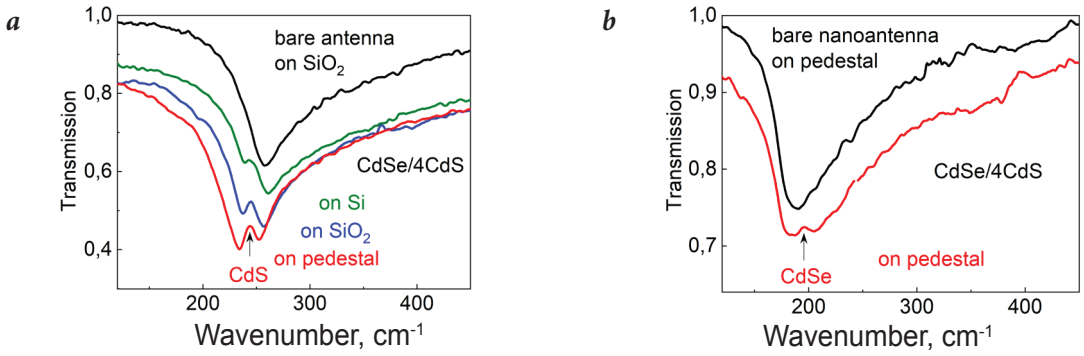


Fig. 4. a – IR transmission spectra of bare nanoantenna arrays on SiO_2 sublayer measured in the spectral rang of CdS optical phonons in comparison to nanoantenna arrays on Si, SiO_2 sublayer, and pedestal after deposition CdSe/4CdS nanoplatelets with 2 monolayer thickness. b – IR transmission spectra of bare nanoantenna arrays on SiO_2 pedestal before and after deposition CdSe/4CdS nanoplatelets with 1 monolayer. The spectra recorded after deposition are shifted along vertical axis for the convenience.

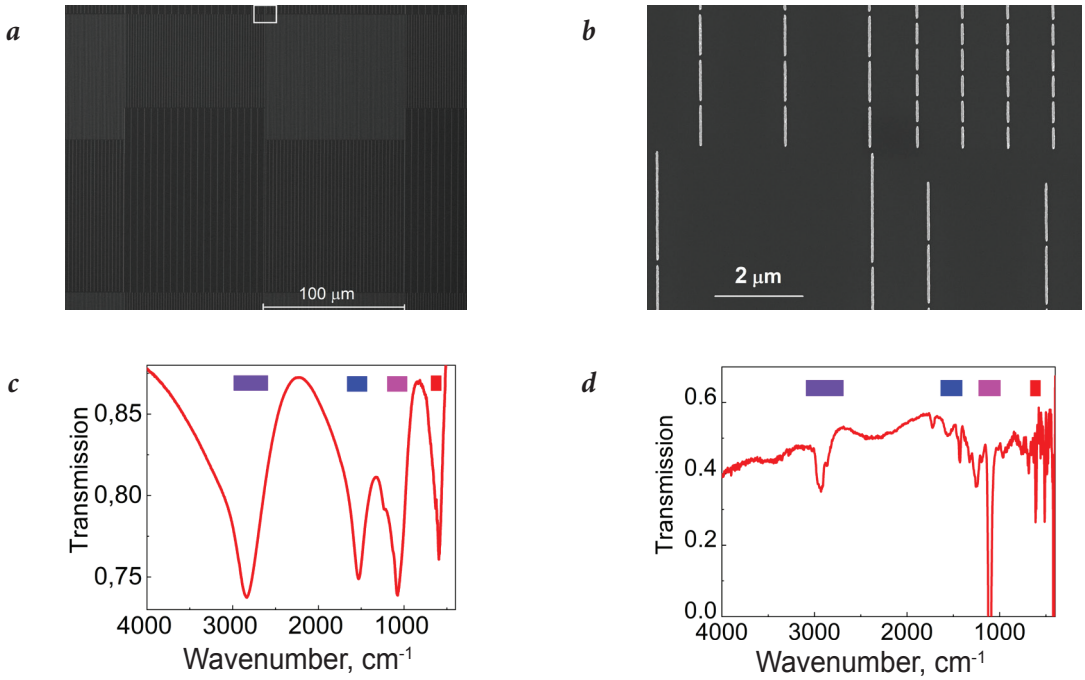


Fig. 5. a, b – SEM images of the chip fragment with 4 fabricated arrays of linear nanoantennas with different length for IR absorption enhancement in 4 spectral ranges. c – typical IR transmission spectra of linear nanoantennas with 4 LSPR. Colored rectangulars show the spectral ranges of absorption band at half-height. d – IR transmission spectrum of a monolayer of behenic acid deposited of the structure with nanoantennas normalized to the spectrum of the chip measured before deposition

References

1. ***L.H. Little***
Infrared Spectra of Adsorbed Species, UK, London, Academic Press Inc., 1966. 428 pp. DOI: 10.1016/0022-2860(68)87063-2.
2. ***F.M. Hoffmann***
Surf. Sci. Rep., 1983, **3**, 109. DOI: 10.1016/0167-5729(83)90001-8.
3. ***M. Osawa***
In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Eds J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, USA, NY, New York, John Wiley and Sons, 2002, 785 pp.
4. ***R. Aroca***
Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy, USA, New Jersey, John Wiley & Sons, 2006, 233 pp. DOI: 10.1002/9780470035641.
5. ***A. Hartstein, J.R. Kirtley, J.C. Tsang***
Phys. Rev. Lett., 1980, **45**, 201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.201.
6. ***M. Osawa***
In *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Ser. Topics in Applied Physics*, Vol. 81, Ed. S. Kawata, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2001, pp. 163–187. DOI: 10.1007/3-540-44552-8_9.
7. *Nanoantenna: Plasmon-Enhanced Spectroscopies for Biotechnological Applications*, Eds M.L. de la Chapelle, A. Pucci, USA, NY, New York, Jenny Stanford Publishing, 2013, 452 pp. DOI: 10.1201/b14594.
8. ***P. Biagioni, J.-S. Huang, B. Hecht***
Rep. Prog. Phys., 2012, **75**, 024402-1-40.
DOI: 10.1088/0034-4885/75/2/024402.
9. ***L. Razzari, A. Toma, M. Clerici, M. Shalaby, G. Das, C. Liberale, M. Chirumamilla, R.P. Zaccaria, F. De Angelis, M. Peccianti, R. Morandotti, E. Di Fabrizio***
Plasmonics, 2013, **8**, 133. DOI: 10.1007/s11468-012-9439-0.
10. ***C. D'Andrea, J. Bochterle, A. Toma, C. Huck, F. Neubrech, E. Messina, B. Fazio, O.M. Maragò, E. Di Fabrizio, M. Lamy de La Chapelle, P.G. Gucciardi, A. Pucci***
ACS Nano, 2013, **7**, 3522. DOI: 10.1021/nn4004764.
11. ***S. Aksu, A.A. Yanik, R. Adato, A. Artar, M. Huang, H. Altug***
Nano Lett., 2010, **10**, 2511. DOI: 10.1021/nl101042a.
12. ***F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri, J. Aizpurua***
Phys. Rev. Lett., 2008, **101**, 157403.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.157403.
13. ***R. Adato, A.A. Yanik, J.J. Amsden, D.L. Kaplan, F. Omenetto, M.K. Hong, S. Erramilli, H. Altug***
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2009, **106**, 19227.
DOI: 10.1073/pnas.0907459106.
14. ***D. Dregely, F. Neubrech, H. Duan, R. Vogelgesang, H.Giessen***
Nat. Commun., 2013, **4**, 2237-1-9. DOI: 10.1038/ncomms3237.
15. ***D.-K. Lee, J.-H. Kang, J.-S. Lee, H.-S. Kim, C. Kim, J. H. Kim, T. Lee, J.-H. Son, Q.-H. Park, M. Seo***
Sci. Rep., 2015, **5**, 15459. DOI: 10.1038/srep15459.
16. ***A. Toma, S. Tuccio, M. Prato, A. De Donato F. Perucchi, P. Di Pietro, S. Marras, C. Liberale, R.P. Zaccaria, F. De Angelis, L. Manna, S. Lupi, E. Di Fabrizio, L. Razzari***
Nano Lett., 2015, **15**, 386. DOI: 10.1021/nl503705w.
17. ***A.G. Milekhin, O. Cherkasova, S.A. Kuznetsov, I.A. Milekhin, E.E. Rodyakina, A.V. Latyshev, S. Banerjee, G. Salvan, D.R.T. Zahn***
Beilstein J. Nanotechnol., 2017, **8**, 975.
DOI: 10.3762/bjnano.8.99.
18. ***A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, S.A. Kuznetsov, I.A. Milekhin, E.E. Rodyakina, A.V. Latyshev, V.M. Dzhagan, D.R.T. Zahn***
J. Phys. Chem. C, 2017, **121**(10), 5779.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11431.
19. ***I.A. Milekhin, S.A. Kuznetsov, E.E. Rodyakina, A.G. Milekhin, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn***
Beilstein J. Nanotechnol., 2016, **7**, 1519.
DOI: 10.3762/bjnano.7.145.
20. ***F. Neubrech, S. Beck, T. Glaser, M. Hentschel, H. Giessen, A. Pucci***
ACS Nano, 2014, **8**(6), 6250.
DOI: 10.1021/nn5017204.
21. ***D. Weber, P. Albella, P. Alonso-González, F. Neubrech, H. Gui, T. Nagao, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, A. Pucci***
Opt. Express, 2011, **19**(16), 15047.
DOI: 10.1364/OE.19.015047.
22. ***F. Neubrech, C. Huck, K. Weber, A. Pucci, H. Giessen***
Chem. Rev., 2017, **117**, 5110.
DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00743.
23. ***K. Chen, R. Adato, H. Altug***
ACS Nano, 2012, **6**(9), 7998. DOI: 10.1021/nn3026468.
24. ***N.A. Yeryukov, A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, E.E. Rodyakina, E.S. Sheremet, M. Ludemann, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn***
Thin Solid Films, 2013, **543**, 35. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.070.
25. ***N.N. Kurus, A.G. Milekhin, R.I. Sklyar, B.M. Saidzhonov, R.B. Vasiliev, S.V. Adichtchev, N.V. Surovtsev, A.V. Latyshev, D.R.T. Zahn***
J. Phys. Chem. C, 2022, **126**(16), 7107. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00276.
26. ***D.A. Kurtina, L.D. Kozina, A.V. Garshev, R.B. Vasilyev***
RFBR Journal [Vestnik RFFI], 2019, **3**(103), 26.
DOI: 10.22204/2410-4639-2019-103-03-26-34.
27. ***A.G. Milekhin, N.A Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, S.S. Kosolobov, A.V. Latyshev, N.V. Surovtsev, S.V Adichtchev, C. Himcinschi, E.I. Zenkevich, W.-B. Jian, D.R.T. Zahn***
J. Phys. Chem. C,, 2012, **116**, 17164. DOI: 10.1021/jp210720v.
28. *ASYS HFSS* (https://www.ansys.com/products/electronics/ansys-hfss).
29. ***B.A. Munk***
Frequency Selective Surfaces: Theory and Design, USA, NY, New York, John Wiley & Sons, 2000, 440 pp.
30. *Handbook of Optical Constants of Solids in 5 Vols, Vol. 3.*
Ed. E.D. Palik, USA, MA, Cambridge, Elsevier Inc., Academic Press, 1998, 999 pp.
31. ***M.A. Ordal, L.L. Long, R.J. Bell, S.E. Bell, R.R. Bell, R.W. Alexander, C.A. Ward***
Appl. Opt., 1983, **22**, 1099. DOI: 10.1364/ao.22.001099.

Расширение области излучения волоконных лазеров в длинноволновую область спектра свыше 5 мкм*

А.П. Вельмужов, Б.И. Галаган, Б.И. Денкер, В.В. Колташев, С.Е. Сверчков, Г.Е. Снопатин, М.В. Суханов, В.Г. Плотниченко

Памяти академика Е.М. Дианова

Представлен обзор основных результатов работ в рамках междисциплинарного проекта РФФИ по созданию лазеров на халькогенидных стеклах, работающих при комнатной температуре в ранее недоступной для лазеров на стеклах области длин волн свыше 4 мкм.

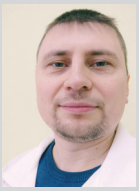
Синтезированы образцы халькогенидных стекол, легированные редкоземельными ионами (РЗИ) Pr^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+} рекордного уровня химической чистоты и высокого оптического качества, и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Выбраны перспективные для лазерной генерации переходы РЗИ и схемы их возбуждения. Продемонстрирована лазерная генерация в области спектра 4.5–6 мкм на ранее не генерировавших переходах церия, празеодима и тербия. В объемном образце легированного церием селенидного стекла получены выходная энергия до 43 мДж в импульсе и спектральная перестройка в полосе 4.5–5.6 мкм. В композитном волоконном световоде (с легированной тербием селенидной сердцевиной в нелегированной сульфидной оболочке) при непрерывной накачке получена выходная мощность до 100 мВт на длине волны ~ 5.25 мкм.

Ключевые слова: халькогенидное стекло, редкоземельные ионы, волоконный лазер среднего инфракрасного диапазона.

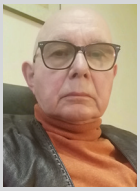
**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-20079).*

Введение

Разработка твердотельных лазеров для области 3–8 мкм среднего инфракрасного (ИК) диапазона представляет особый интерес для таких применений, как спектроскопия, дистанционное зондирование газовых смесей и атмосферы в экологии, медицине, контроле производственных процессов и других областях. В этой спектральной области располагаются основные полосы поглощения многих органических и неорганических молекул и соединений, интенсивность которых значительно превышает поглощение соответствующих обертонов в ближней ИК-области. Для их дистанционного мониторинга и возможного воз-


ВЕЛЬМУЖОВ Александр Павлович
Институт химии высокочистых веществ имени Г.Г. Девятых РАН


ГАЛАГАН Борис Иванович
Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН


ДЕНКЕР Борис Ильич
профессор,
Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН


КОЛТАШЕВ Василий Васильевич
Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,
Научный центр волоконной оптики имени Е.М. Дианова РАН


СВЕРЧКОВ Сергей Евгеньевич
Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН


СНОПАТИН Геннадий Евгеньевич
Институт химии высокочистых веществ имени Г.Г. Девятых РАН


СУХАНОВ Максим Викторович
Институт химии высокочистых веществ имени Г.Г. Девятых РАН


ПЛОТНИЧЕНКО Виктор Геннадиевич
профессор,
Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,
Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова РАН

действия на них требуются достаточно мощные источники лазерного излучения. В указанной спектральной области работают газовые лазеры на оксиде углерода, химические лазеры, квантово-каскадные лазеры, ВКР-лазеры и параметрические генераторы света. Более подробную информацию о них можно найти, например, в обзорах [1, 2].

Для многих применений наиболее удобными в использовании являются твердотельные, и особенно волоконные лазеры. Однако диапазон длин волн излучения свыше 4 мкм только недавно начал заполняться твердотельными лазерами. Доступные до сегодняшнего дня наиболее длинноволновые волоконные лазеры на фторидных стеклах не достигают и длины волны 4 мкм.

Среди длинноволновых твердотельных лазеров наиболее разработаны лазеры на халькогенидных кристаллах соединений A_2B_6, легированных ионами Fe^{2+} [3–8]. Их преимуществами являются высокая теплопроводность кристаллических материалов, высокие сечения вынужденного испускания ионов Fe^{2+} и возможность перестройки длины волны в широком спектральном диапазоне (от 3.7 до 6.8 мкм в различных кристаллах). Общим недостатком всех лазеров на Fe^{2+} является очень короткое (<1 мкс) время жизни верхнего лазерного уровня при комнатной температуре. По этой причине для них требуется либо накачка импульсами наносекундной длительности (чаще всего с помощью лазеров Er:YAG с модуляцией добротности), либо криогенное охлаждение.

Активированные РЗИ халькогенидные стекла уже в течение нескольких десятилетий являются предметом исследования научных групп в США, Франции, Японии, Канаде, Великобритании, КНР и других странах. Перспективность этого класса материалов для лазерной генерации в средневолновом инфракрасном диапазоне (прежде всего для длин волн свыше 4 мкм, недоступных для лазеров на фторидных стеклах) с давних пор осознавалась исследователями. Эта перспективность связана, прежде всего, с низкой (по сравнению с фторидными и тем более оксидными стеклами) максимальной энергией колебаний сетки халькогенидных стекол, а также с технологической возможностью вытяжки из них волоконных световодов. Действительно, люминесценция в активированных сульфидных, селенидных и теллуридных составах стекол была зарегистрирована на многочисленных переходах редкоземельных активаторов на длинах волн вплоть до 8 мкм (см., например, статьи [9–11]). Тем не менее, несмотря на многообещающие данные люминесцентной спектроскопии, попытки получения лазерной генерации (кроме 1.08 мкм генерации неодима [12, 13]) на этих стеклах успеха не приносили. Ситуация возникла курьезная: было опубликовано немалое количество работ (см., например, статьи [14–18]), в заголовках и аннотациях которых фигурировали в той или иной форме слова «лазер», «лазерный эффект», а генерации при этом никем получено не было.

По устоявшемуся мнению, это было связано с наличием в исследуемых стеклах примесей, вносящих как дополнительные оптические потери, так и тушащих люминесценцию редкоземельных активаторов. Наиболее вредными растворенными примесями для халькогенидных стекол в области 3–8 мкм являются водород и кислород. Водородсодержащие (Se–H, S–H, Ge–H) и кислородсодержащие (Ge–O, As–O) группы имеют полосы поглощения в диапазонах 3.7–5.3 и 5.3–8 мкм соответственно. Другим типом вредных примесей являются гетерогенные включения микронного и субмикронного размеров, на которых происходят потери излучения на рассеяние.

Ситуация начала меняться с 2019 г., когда в результате совместных работ сотрудников нескольких академических институтов: НЦВО (с 2020 г. вошел в качестве обособленного подразделения в ИОФ РАН), ИХВВ РАН и ИОФ РАН впервые были достигнуты пороги 5–6 мкм лазерной генерации на ряде новых лазерных переходов нескольких РЗИ в особо чистых селенидных стеклах [19–21]. Успех этих работ был всецело обусловлен объединением компетенций каждой их вышеупомянутых организаций.

В ИХВВ РАН была разработана уникальная технология синтеза легированных РЗИ халькогенидных стекол с рекордным уровнем чистоты (содержание примесей водорода и кислорода значительно ниже 1 ppm) [22] и с высоким оптическим качеством, а также освоена методика вытяжки из этих стекол оптических волокон методом двойного тигля. После этого перспективы создания лазеров среднего ИК-диапазона на активированных РЗИ стеклах стали вполне реалистичными.

В ИОФ РАН и НЦВО были проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств РЗИ в халько-

генидных стеклах, выделен ряд перспективных для лазеров РЗИ и оптических переходов, определены возможные схемы накачки и благоприятные для достижения лазерной генерации условия и выполнены первые успешные генерационные эксперименты. В дальнейшем к лазерным экспериментам присоединились также ученые Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, располагающие такими уникальными источниками накачки, как лазеры на $ZnSe:Fe^{2+}$.

Настоящая публикация подводит итоги четырехлетних исследований (2018–2021) спектрально-люминесцентных и лазерных свойств легированных РЗИ халькогенидных стекол и волоконных световодов, которые были проведены в рамках междисциплинарного проекта РФФИ №18-29-20079. Несмотря на завершение проекта, работы в данном направлении продолжаются и их результаты также частично отражены в данной статье.

Выбор объектов исследования

Халькогенидные стекла характеризуются широкой областью ИК-прозрачности, сдвигающейся в длинноволновую область в ряду сульфидные–селенидные–теллуридные стекла. Они намного превосходят в этом отношении фторидные и тем более оксидные, в частности, кварцевые стекла (*рис. 1*).

Колебательные спектры халькогенидных стекол обеспечивают низкие скорости многофононного тушения люминесценции оптических переходов редкоземельных легирующих добавок. Высокие показатели преломления халькогенидных стекол (2.1–2.4 для сульфидных, 2.4–2.7 для селенидных и более 3 для теллуридных составов) приводят к увеличению сечений стимулированного излучения оптических переходов РЗИ. Все эти факторы делают халькогенидные стекла перспективными матрицами для объемных и особенно для волоконных лазеров, излучающих на длинах волн, превышающих 4 мкм. На данном этапе исследований мы ограничились в основном селенидными стеклами и оптическими переходами в спектральной полосе 5–6 мкм. В селенидных стеклах, в отличие от сульфидных, 5–6-микрометровые переходы РЗИ могут иметь высокий, приближающийся к 100% квантовый выход. Теллуридные стекла, в отличие от сульфидных и селенидных, еще недостаточно освоены технологически. Кроме того, область их высокой прозрачности начинается только от ~ 3 мкм, что сильно ограничивает выбор возможных источников оптической накачки. По итогам предварительных исследований нами был выбран в качестве базового селенидный состав $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$. Он достаточно устойчив к кристаллизации и допускает введение до 10^{20} см$^{-3}$ РЗИ.

На *рис. 2* представлены схемы низкорасположенных энергетических уровней некоторых РЗИ в стекле выбранного базового состава, построенные на основании проведенных спектроскопических исследований. У всех есть общая особенность: долгоживущие излучательные переходы из первого возбужденного состояния в основное находятся в 5–6 мкм спектральной области, на которых мы и решили получать лазерную генерацию. Разумеется, это далеко не исчерпывающий список перспективных для лазерной генерации переходов РЗИ в халькогенидных стеклах – это

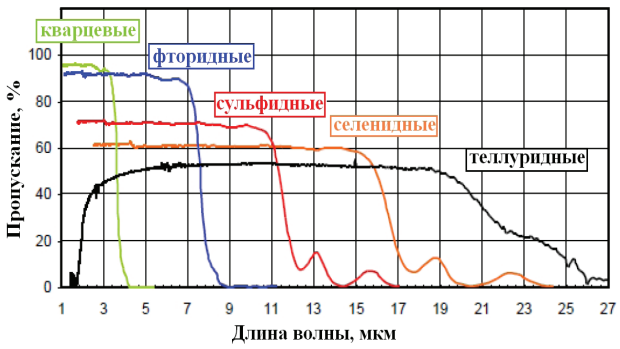


Рис. 1. Области прозрачности стекол с различными анионами [23].

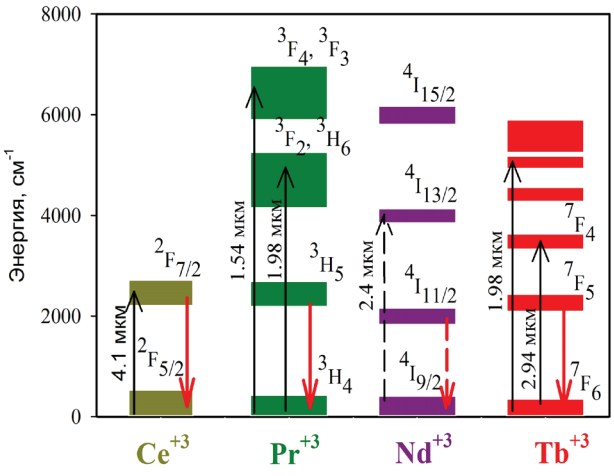


Рис. 2. Схемы энергетических уровней некоторых РЗИ в исследованных селенидных стеклах. Возможные длины волн оптической накачки отмечены черными стрелками, лазерные переходы – красными.

переходы, которые мы исследовали на данном этапе работ.

Люминесцентные свойства РЗИ в селенидных стеклах [23–25]

Сложности спектрально-люминесцентных и кинетических измерений в среднем ИК-диапазоне состоят в наличии многочисленных полос поглощения в земной атмосфере (в основном из-за примесей CO_2 и H_2O), в необходимости использования для всех оптических элементов специальных и редких ИК-прозрачных материалов, охлаждаемых жидким азотом фотоприемников (на основе соединений InSb и HgCdTe), в необходимости постоянного учета возможного влияния на результаты измерений теплового излучения окружающих предметов и самих экспериментаторов.

На *рис. 3* и *рис. 4* представлены, соответственно, спектры поглощения и сечения вынужденного испускания перечисленных выше РЗИ в исследованном селенидном стекле. В *таблице* 1 представлены расчетные (радиационные) и экспериментально измеренные люминесцентные времена жизни каждого из этих ионов на переходах из первого возбужденного в основное состояния [24].

Спектроскопические особенности выбранных ионов

Ce^{3+} обладает единственной, но интенсивной полосой поглощения в области прозрачности халькогенидных стекол с максимумом вблизи 4.5 мкм. Эта область длин волн до недавнего времени не была освоена лазерными источниками, и, по-видимому, поэ-

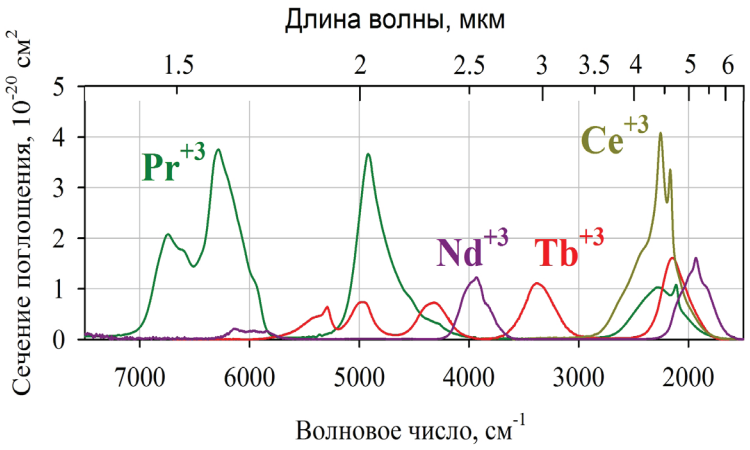


Рис. 3. Спектры поглощения РЗИ в $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$ стекле.

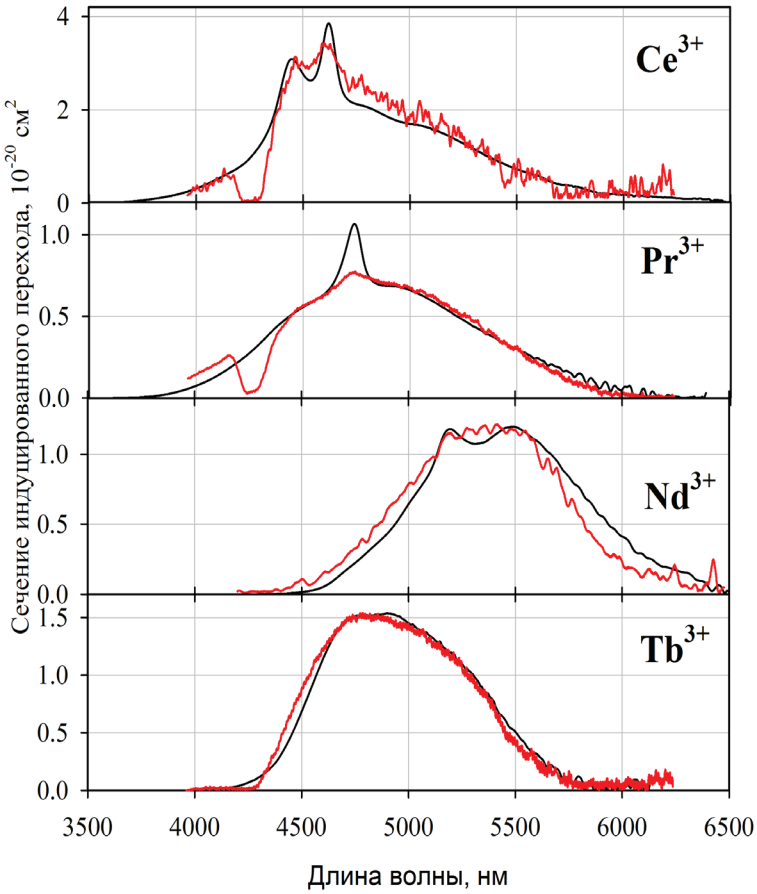


Рис. 4. Сечения вынужденного испускания РЗИ в $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$ стекле. Черные кривые – расчет из спектров поглощения. Красные кривые – эксперимент.

***Таблица 1.** Времена жизни первого возбужденного состояния РЗИ*

Ион	Радиационное время (расчет), мс	Люминесцентное время (эксперимент), мс
Ce^{3+}	4.72	3.7
Pr^{3+}	11.1	8.5
Nd^{3+}	20.2	10.0
Tb^{3+}	8.51	7.5

тому до наших работ никто не регистрировал долгоживущую ИК-люминесценцию церия. Для изучения люминесцентных свойств церия мы использовали эффект сенсибилизации его люминесценции ионами Dy^{3+} при оптическом возбуждении на длинах волн 1.3 мкм, 1.7 мкм или 3 мкм [25].

Ионы **Pr^{3+}** и **Nd^{3+}**, как видно из *рис. 3*, в отличие от ионов церия, обладают несколькими полосами поглощения в 1.5–3 мкм спектральной области. Каждая из этих полос, в принципе, может быть использована для оптической накачки интересующего нас верхнего лазерного уровня. Однако, как показано на схеме р*ис. 2*, зазоры на энергетической шкале между накачиваемыми уровнями и верхним лазерным уровнем сопоставимы с энергетическим зазором, соответствующим самому предполагаемому лазерному переходу. Это означает, что накачиваемые уровни также должны быть излучательными и долгоживущими, а энергия их оптического возбуждения будет в значительной мере излучаться в виде люминесценции, не достигая первого возбужденного уровня.

Проблема эффективного заселения верхнего лазерного уровня ионов Pr^{3+} была решена нами в работе [26] за счет использования процессов кросс-релаксации возбуждений, скорость которых быстро возрастает с повышением концентрации празеодима. При высоких (порядка 10^{20} см$^{-3}$) концентрациях празеодима один поглощенный квант накачки, соответствующий длине волны ~1.54 мкм, может породить до трех возбужденных на верхнем лазерном уровне $^3H_5$ ионов Pr^{3+}. Эффективность предложенного способа накачки празеодима при его повышенных концентрациях была подтверждена в работе американских коллег на примере кристалла KPb_2Cl_5 [27]. Аналогичные процессы должны протекать и в случае неодима.

Ионы **Tb^{3+}** также обладают достаточно богатым спектром поглощения в ближнем ИК. Но, в отличие от Pr^{3+} и Nd^{3+}, энергетические зазоры между соответствующими уровнями невелики, вследствие чего возбуждение достаточно быстро (в течение нескольких десятков микросекунд) достигает верхнего лазерного уровня $^7F_5$ и для этого не требуются повышенные концентрации активатора. В этом смысле ионы тербия наиболее удобны для получения 5–6 мкм лазерной генерации.

Сравнение спектров люминесценции исследуемых ионов (*рис. 4*) показывает, что полосы люминесценции Ce^{3+}, Pr^{3+} и Tb^{3+} практически полностью перекрываются между собой и имеют максимумы вблизи 4.7 мкм. При этом сечение люминесценции церия в несколько раз превышает таковое для остальных двух ионов. Спектр люминесценции Nd^{3+} несколько сдвинут в длинноволновую область и простирается чуть далее 6 мкм, что позволяет надеяться на получение наиболее длинноволновой лазерной генерации. Сопоставление экспериментальных и расчетных времен жизни (*таблица 1*) показывает, что квантовый выход люминесценции в исследованном селенидном стекле для Ce^{3+}, Pr^{3+} и Tb^{3+} составляет около 80%, а для более длинноволнового перехода Nd^{3+} – около 50%.

Лазерные эксперименты на объемных образцах [19–20, 28, 29]

Первые эксперименты по получению лазерной генерации проводились на объемных образцах стекол в виде стержней Ø12×(20–30) мм с плоскопараллельными торцами, отполированными с параллельностью не хуже 15´. Образцы помещались в резонатор, образованный высокоотражающими в области 4.5–6-микрометровыми диэлектрическими зеркалами. Накачка осуществлялась продольно импульсными лазерами, как показано на схеме *рис. 5*. Для накачки ионов Pr^{3+} использовался 1.54-микрометровый лазер на Cr–Yb–Er фосфатном стекле, для ионов Tb^{3+} – 2.93-микрометровый лазер на АИГ:Er, для ионов Ce^{3+} – 4.08-микрометровый лазер на $ZnSe:Fe^{2+}$, для ионов Nd^{3+} – 2.70-микрометровый лазер на ИСГГ:Cr, Er, Pr^{3+}. Генерация была получена на ионах Pr^{3+}, Tb^{3+} и Ce^{3+}. В случае ионов Pr^{3+} генерация возбуждалась только на длинноволновом краю полосы люминесценции в спектральном интервале 5.5–5.9 мкм. Это, по-видимому, объясняется наличием поглощения из возбужденного состояния с верхнего лазерного уровня $^3H_5$ на уровень $^3H_6$ в области длин волн короче 5.5 мкм (*рис. 2*). В случае ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} генерация возбуждалась на длинах волн 4.9–5.5 мкм. Принудительная перестройка длины волны излучения с помощью внутрирезонаторной призмы позволила расширить этот интервал до 4.5–5.6 мкм.

Таким образом, впервые была продемонстрирована лазерная генерация в халькогенидных стеклах в среднем ИК-диапазоне и при этом задействованы 3 новых, ранее ни в каких средах не генерировавших, лазерных перехода РЗИ. Наиболее вероятная

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-117-01-122-136 № 1 (117) январь–март 2023 г.

причина, по которой лазерной генерации на ионах неодима на настоящее время достичь не удалось, – плохое перекрытие спектра лазера накачки с полосой поглощения неодима из-за отсутствия более подходящих источников накачки.

Дальнейшее совершенствование условий экспериментов позволило создать на объемном элементе из активированного ионами Ce^{3+} халькогенидного стекла импульсный лазер с практически значимой выходной энергией ~ 45 мДж на длине волны 5.25 мкм при дифференциальном КПД η=25% по поглощенной энергии (*рис. 6*). При этом для накачки использовался 4.6 мкм $ZnSe:Fe^{2+}$ лазер, работавший при температуре 9°C, поддерживаемой элементом Пельтье.

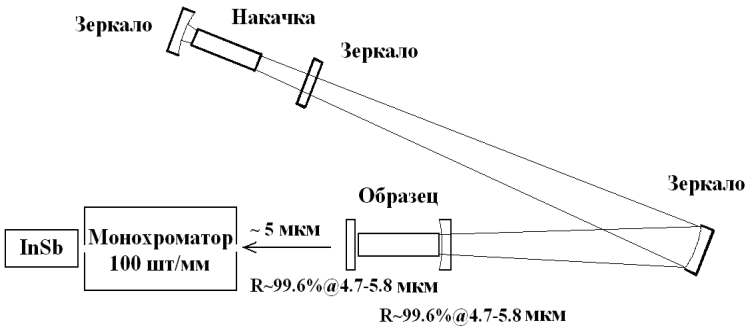


Рис. 5. *Схема экспериментов по получению лазерной генерации в объемных образцах халькогенидных стекол.*

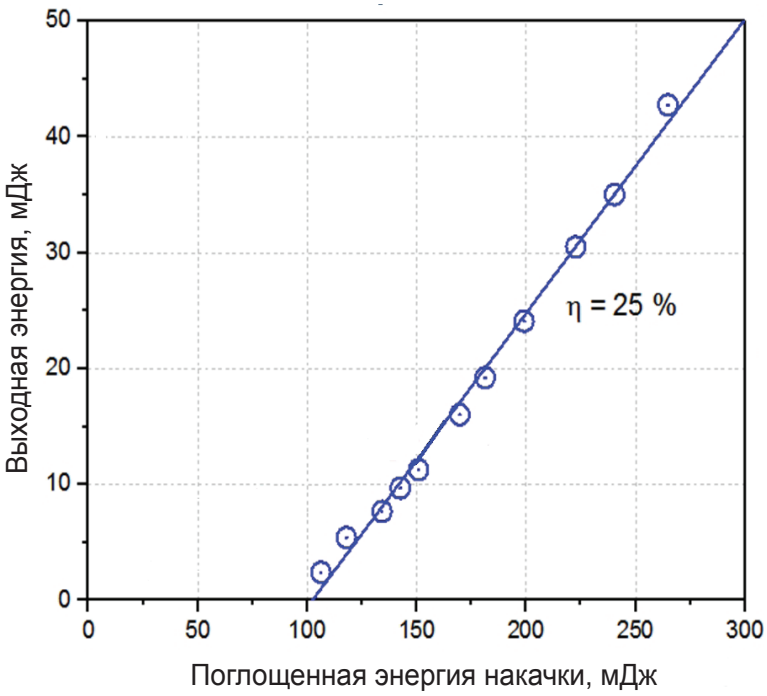


Рис. 6. *Энергетическая характеристика импульсного лазера на легированном ионами церия селенидном стекле.*

Лазеры на легированных тербием халькогенидных волоконных световодах [30, 31]

Перечисленные в предыдущем параграфе эксперименты показали, что генерация в средневолновом диапазоне на легированных РЗИ халькогенидных стеклах вполне достижима, и при этом, в отличие от легированных ионами железа халькогенидных кристаллов, им не требуется охлаждение ниже комнатной температуры. Другим важным преимуществом стекол перед кристаллами является возможность вытяжки из них волоконных световодов. Волоконная конфигурация позволяет осуществлять как импульсный, так и непрерывный режимы накачки, а также достигать высоких коэффициентов усиления за счет длины световода. Наиболее подходящим для использования в волоконных лазерах является ион тербия. Tb^{3+} имеет несколько удобных для оптической накачки полос поглощения в ближнем ИК-диапазоне. Кроме того, как упоминалось выше, особенности структуры энергетических уровней ионов Tb^{3+} позволяют свободно варьировать его концентрацию.

Активированный тербием световод изготавливался методом двойного тигля. В качестве материала оболочки было использовано не содержащее тербия стекло состава $Ge_{18}As_{22}S_{60}$ с теплофизическими свойствами, близкими к материалу сердцевины ($Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$). При этом показатель преломления стекла оболочки (2.3) оказался существенно ниже показателя преломления стекла сердцевины (2.55). Диаметр легированной 2×10^{19} см$^{-3}$ тербия сердцевины составлял 19 мкм, диаметр нелегированной оболочки – 270 мкм. Оболочка дополнительно защищалась фторопластовым покрытием. При такой геометрии световод был существенно многомодовым. Его числовая апертура *NA* была близка к единице, что легко позволяло концентрировать в сердцевине излучение как накачки, так и генерации. Световод был механически достаточно прочным и допускал изгиб с радиусом до 10 см без изменения световедущих свойств и лазерных характеристик.

На *рис. 7* представлены фото скола торца этого световода. Оптические потери в нем составили около

1.7 дБ/м на длине волны 1.56 мкм вне полос поглощения тербия, что является неплохим показателем для легированных РЗИ волоконных световодов.

На таком световоде длиной 48.5 см был создан лазер, работающий с выходной мощностью до 100 мВт и динамическим КПД 3.7 % при накачке непрерывным 1.908 мкм тулиевым волоконным лазером. Схема лазерного эксперимента представлена на *рис. 8*.

Длина волны излучения лазера лежала в пределах спектрального интервала 5.1–5.4 мкм и несколько изменялась в зависимости от длины световода, коэффициента отражения выходного зеркала и мощности накачки. Достигнутые выходные характеристики этого лазера представлены на *рис. 9*.

Следует отметить некоторые особенности работы такого лазера. Первая – несмотря на непрерывную накачку, излучение лазера представляло собой цуг упорядоченных незатухающих пичков длительностью порядка 0.5 мкс (*рис. 10*) с периодом следования, зависящим от мощности накачки.

Вторая особенность – хотя волоконный световод был существенно многомодовым, выходящее излучение лазера имело близкое к гауссову распределение интенсивности по сечению. При этом его расходимость соответствовала дифракционной (*рис. 11a, b*).

Третья особенность состояла в том, что выходная мощность лазера (около 100 мВт средней мощности)

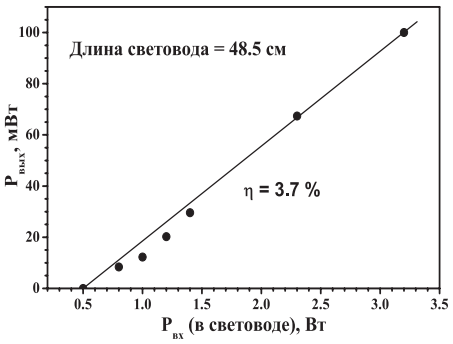


Рис. 9. *Зависимость выходной мощности тербиевого волоконного лазера от вводимой в него непрерывной мощности накачки. Выходным зеркалом служил сколотый торец световода.*

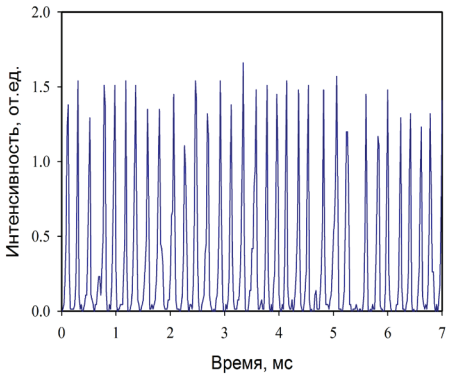


Рис. 10. *Осциллограмма генерации лазера при непрерывной накачке.*

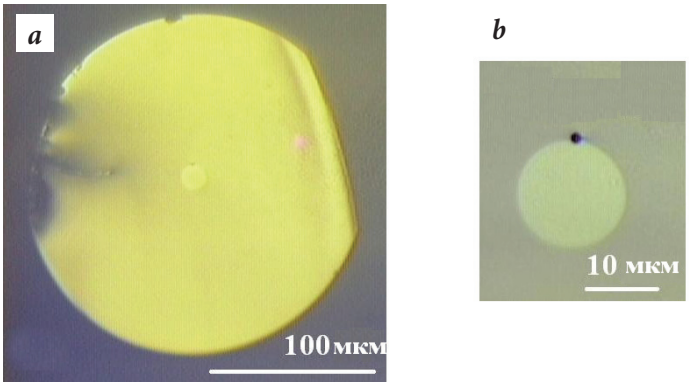


Рис. 7. *Фото скола торца (a) и сердцевины (b) легированного тербием световода.*

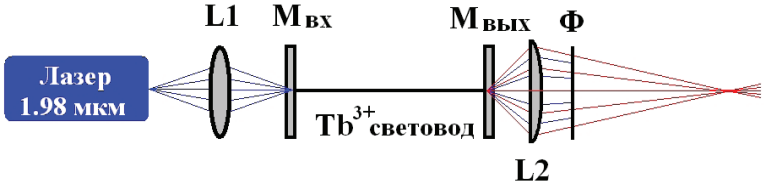


Рис. 8. *Схема лазерного эксперимента с легированным тербием волоконным световодом:* ***L1*** *– объектив с исправленной сферической аберрацией, фокусирует накачку в сердцевину световода;* $M_{вх}$, $M_{вых}$ *– 100% и полупрозрачное зеркала, вплотную придвинутые к торцам волокна;* ***L2*** *– коллимирующая линза;* ***Ф*** *– светофильтр, отсекающий накачку.*

ограничивалась разрушением световода генерируемым излучением и в необычном характере разрушений. В большинстве случаев его сердцевина была оптически пробита вдоль всего генерирующего отрезка. Такие внезапные повреждения очень похожи на последствия самофокусировки. Здесь следует отметить, что порог самофокусировки в сильно нелинейном халькогенидном стекле может быть на 2–3 порядка ниже, чем, скажем, в кварцевом стекле, а вызывающая разрушения пиковая мощность генерации на порядок превышать среднюю (*рис. 10*).

Причины указанных особенностей требуют дальнейших исследований, но, скорее всего, все они связаны с сильными нелинейными свойствами халькогенидных стекол. Что касается импульсного характера генерации, предварительные данные показывают, что его вполне можно избежать

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-117-01-122-136 № 1 (117) январь–март 2023 г.

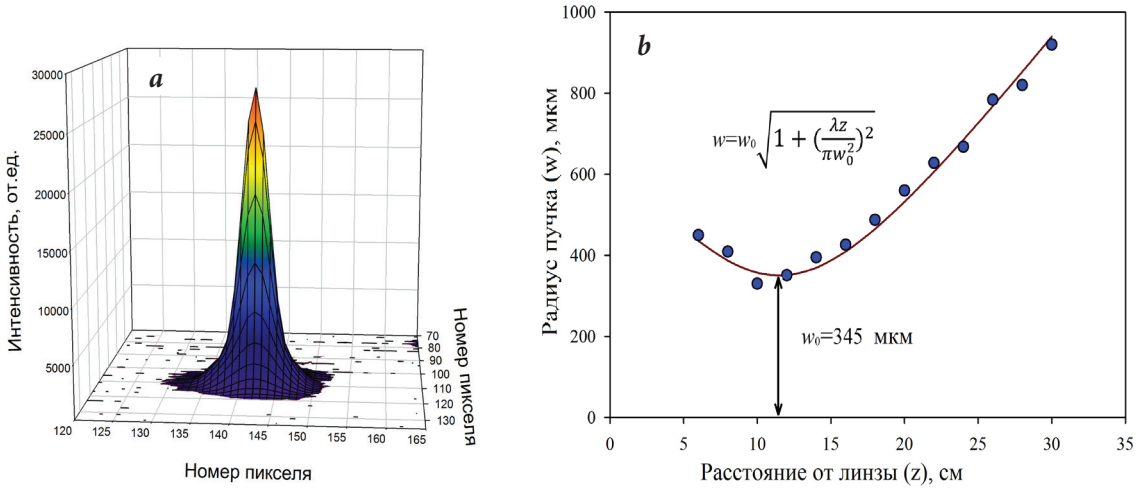


Рис. 11. Форма поперечного сечения пучка (a) и его радиус (b) вблизи перетяжки, образуемой линзой L2.

за счет снижения концентрации активатора и/или за счет обеспечения отрицательной обратной связи в резонаторе лазера. Эти меры, а также сокращение оптических потерь в световодах должны позволить поднять мощность генерации как минимум в несколько раз.

Заключение

При выполнении проекта получены следующие **основные результаты**:

1. По специально разработанным методикам были синтезированы образцы легированных РЗИ стекол на основе селенидов германия и галлия с рекордным уровнем химической чистоты и с высоким оптическим качеством.

2. В синтезированных образцах исследованы спектрально-люминесцентные свойства ряда РЗИ (Pr^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}), обладающих перспективными для получения лазерной генерации оптическими переходами в 5–6 мкм спектральной области. При этом полоса долгоживущей ИК-люминесценции Ce^{3+} с максимумом вблизи 4.5 мкм была зарегистрирована впервые.

3. С учетом особенностей каждого иона предложены способы их оптической накачки, включая сенсибилизационные и кросс-релаксационные схемы заселения верхнего лазерного уровня.

4. Впервые продемонстрирована лазерная генерация в среднем ИК-диапазоне спектра в легированных РЗИ (Pr^{3+}, Tb^{3} и Ce^{3+}) халькогенидных стеклах.

5. На объемном образце легированного церием стекла создан лазер, работающий на длине волны 5.25 мкм, с выходной энергией ~45 мДж в импульсе при дифференциальном КПД по поглощенной энергии 25%. Также осуществлена перестройка цериевого лазера в полосе 4.5–5.6 мкм.

6. Изготовлен волоконный световод с сердцевиной из легированного ионами Tb^{3} стекла $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$ и оболочкой из стекла $Ge_{18}As_{22}S_{60}$. Световод имел достаточную механическую прочность, допускающую изгиб с радиусом вплоть до 10 см без изменения световедущих свойств и выходных лазерных характеристик.

7. Впервые получена лазерная генерация в волоконном световоде в спектральной области 5–6 мкм. На световоде длиной 48.5 см создан лазер, работающий с выходной мощностью до 100 мВт и динамическим КПД 3.7% при накачке непрерывным тулиевым волоконным лазером на длине волны 1.908 мкм. Выходная мощность лазера ограничивалась разрушением световода генерируемым излучением.

Обращают на себя внимание следующие особенности работы этого лазера:

– несмотря на непрерывную накачку, излучение лазера представляло собой цуг упорядоченных незатухающих пичков длительностью порядка 0.5 мкс с периодом следования, зависящим от мощности накачки;

– несмотря на существенно многомодовую структуру световода, пучок выходного излучения лазера имел близкое к гауссову распределение интенсивности по сечению, а его расходимость соответствовала дифракционной.

Все перечисленные генерационные эксперименты проводились при комнатной температуре, а достигну-

тые выходные характеристики лазеров уже позволяют предложить их для практических применений.

Результаты, полученные в ходе выполнения данного проекта, были отмечены в отчетных докладах академиков-секретарей Отделения химии и наук о материалах за 2020 год и Отделения физических наук за 2021 год.

Литература

1. ***S.D. Jackson***
Nat. Photonics, 2012, **6**, 423. DOI: 10.1038/nphoton.2012.149.
2. ***B.M. Walsh, H.R. Lee, N.P. Barnes***
J. Lumin., 2016, **169**, 400. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.03.004.
3. ***M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, S.O. Leonov, P. Fjodorow, Ya.K. Skasyrsky***
Opt. Lett., 2020, **45**(4), 6647. DOI: 10.1364/OL.411559.
4. ***M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, S.O. Leonov, Ya.K. Skasyrsky***
Opt. Express, 2020, **28**(12), 17449. DOI: 10.1364/OE.394889.
5. ***M.P. Frolov, V.M. Gordienko, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, Yu.P. Podmar'kov, F.V. Potemkin, Ya.K. Skasyrsky***
Laser Phys. Lett., 2017, **14**, 025001. DOI: 10.1088/1612-202X/aa5130.
6. ***M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, V.V. Mislavsky, Yu.P. Podmar'kov, Ya.K. Skasyrsky, A.A. Voronov***
J. Russ. Laser Res., 2011, **32**, 528. DOI: 10.1007/s10946-011-9243-x.
7. ***J. Evans, B. Dolasinski, T. Harris, J. Cleary, P. Berry***
Opt. Express, 2017, **7** (3), 860. DOI: 10.1364/OME.7.000860.
8. ***H. Jelínková, M.E. Doroshenko, M. Jelínek, J. Šulc, D. Vyhlídal, A.*** Říha, ***N.O. Kovalenko, A.S. Gerasimenko***
Solid State Lasers XXVIII: Technology and Devices, 2019, **10896**, 108961V. DOI: 10.1117/12.2509387.
9. ***F. Starecki, A. Braud, N. Abdellaoui, V. Nazabal, J.-L. Doualan, C. Boussard-Plédel, P. Camy***
В *Proc. Laser Congress 2018 (ASSL) (USA, MA, Boston, 4–8 September, 2018),* USA, MA, Boston, Optica Publishing Group, 2018, ATu2A.6. DOI: 10.1364/ASSL.2018.ATu2A.6.
10. ***F. Starecki, A. Braud, N. Abdellaoui, J.-L. Doualan, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, P. Camy, V. Nazabal***
Opt. Express, 2018, **26**(20), 26462. DOI: 10.1364/OE.26.026462.
11. ***N. Abdellaoui, F. Starecki, C. Boussard-Pledel, Y. Shpotyuk, J.-L. Doualan, A. Braud, E. Baudet, P. Nemec, F. Chevire, M. Dussauze, B. Bureau, P. Camy, V. Nazabal***
Opt. Mater. Express, 2018, **8**(9), 2887. DOI: 10.1364/OME.8.002887.
12. ***B.N. Samson, T. Schweizer, R.C. Moore, D.W. Hewak, D.N. Payne***
В *Technical Digest CLEO/Pacific Rim '97 Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (Japan, Chiba, 14–18 July, 1997)*, Japan, Chiba, IEEE Publ., 1997, pp. 51-52. DOI: 10.1109/CLEOPR.1997.610399.
13. ***T. Schweizer, B. Samnson, R. Moore, D. Hewak, D. Payne***
Electron Lett., 1997, **33**(5), 414. DOI: 10.1049/el:19970270.
14. ***A. Seddon, Z. Tang, D. Furniss, S. Sujecki, T. Benson***
Opt. Express, 2010, **18**(25), 26704. DOI: 10.1364/OE.18.026704.
15. ***B. Walsh, H. Lee, N. Barnes***
J. Lumin., 2016, **169**, 400. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.03.004.
16. ***S. Jackson, R. Jain***
Opt. Express, 2020, **28**(21), 30964. DOI: 10.1364/OE.400003.
17. ***J. Heo, W.J. Chung***
В *Chalcogenide Glases: Preparation, Properties and Applications*, Eds J-L. Adam, X. Zhang, USA, PA, Philadelphia, Woodhead Publishing, 2014, 347–380. DOI: 10.1533/9780857093561.2.347.
18. ***Ł. Sójka, Z. Tang, H. Zhu, E. Bereś-Pawlik, D. Furniss, A. Seddon, T. Benson, S. Sujecki***
Opt. Mater. Express, 2012, **2**(11), 1632. DOI: 10.1364/OME.2.001632.
19. ***M. Churbanov, B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, S. Sverchkov, M. Sukhanov, A. Velmuzhov***
Appl. Phys. B, 2020, **126,** 117. DOI: 10.1007/s00340-020-07473-w.
20. ***M. Churbanov, B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, G. Snopatin, M. Sukhanov, S. Sverchkov, A. Velmuzhov***
J. Non-Cryst. Solids, 2021, **559**, 120592. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120592.
21. ***B. Denker, B. Galagan, S. Sverchkov, V. Koltashev, V. Plotnichenko, M. Sukhanov, A. Velmuzhov, M. Frolov, Yu. Korostelin, V. Kozlovsky, S. Leonov, P. Fjodorow, Ya. Skasyrsky***
Op. Lett., 2021, **46**(16), 4002. DOI: 10.1364/OL.431938.
22. ***A. Velmuzhov, M. Sukhanov, V. Plotnichenko, A. Plekhovich, V. Shiryaev, M. Churbanov***
J. Non-Cryst. Solids, 2019, **525**, 119669. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119669.
23. ***L. Calvez***
Comptes Rendes Physique, 2017, **18**(5-6), 314. DOI: 10.1016/j.crhy.2017.05.003.
24. ***M. Churbanov, B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, M. Sukhanov, S. Sverchkov, A. Velmuzhov***
J. Lumin., 2022, **245**, 118756. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.118756.
25. ***M. Churbanov, B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, M. Sukhanov, S. Sverchkov, A. Velmuzhov***
J. Lumin., 2021, **231**, 117809. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117809.
26. ***M. Churbanov, B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, M. Sukhanov, S. Sverchkov, A. Velmuzhov***
Opt. Mater. Express, 2019, **9**(11), 4154. DOI: 10.1364/OME.9.004154.
27. ***L. Merkle, Z. Fleischman, E. Brown, J. Allen, U. Hommerich, M. Dubinskii***
Opt. Express, 2021, **29**(24), 39001. DOI: 10.1364/OE.441516.
28. ***P. Fyodorov, M. Frolov, S. Leonov, B. Denker, B. Galagan, S. Sverchkov, V. Koltashev, V. Plotnichenko, M. Sukhanov, A. Velmuzhov***
Opt. Express, 2021, **29**, 27674. DOI: 10.1364/OE.433828.
29. ***M. Frolov, S. Leonov, Yu. Korostelin, V. Kozlovsky, Ya. Srfsyrsky, M. Sukhanov, A. Velmuzhov, P. Fjodorow, B. Galagan, B. Denker, S. Sverchkov, V. Koltashev, V. Plotnichenko***
Opt. Mater. Express, 2022, **12**(12), 4619. DOI: 10.1364/OME.472550.
30. ***V. Shiryaev, M. Sukhanov, A. Velmuzhov, E. Karaksina, T. Kotereva, G. Snopatin, B. Denker, B. Galagan, S. Sverchkov, V. Koltashev, V. Plotnichenko***
J. Non-Cryst. Solids, 2021, **567**, 120939. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120939.
31. ***B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, G. Snopatin, M. Sukhanov, S. Sverchkov, A. Velmuzhov***
Opt. Laser Technol., 2022, **154**, 108355. DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108355.

English

Expansion of Fiber Laser Wavelengths over 5 Microns*

Alexander P. Velmuzhov
G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances, RAS
49 Tropinin Str.,
Nizhny Novgorod, 603951, Russia
velmuzhov@ihps-nnov.ru

Boris I. Galagan
Prokhorov General Physics Institute, RAS
38 Vavilov Str.,
Moscow, 119991, Russia
galagan@ran.gpi.ru

Boris I. Denker
Professor,
Prokhorov General Physics Institute, RAS
38 Vavilova Str.,
Moscow, 119333, Russia
denker@lst.gpi.ru

Vasily V. Koltashev
Prokhorov General Physics Institute, RAS,
Dianov Fiber Optics Research Center, RAS
38 Vavilova Str.,
Moscow, 119333, Russia
kvv@fo.gpi.ru

Sergei E. Sverchkov
Prokhorov General Physics Institute, RAS
38 Vavilova Str.,
Moscow, 119333, Russia
glasser@lst.gpi.ru

Gennady E. Snopatin
G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances, RAS
49 Tropinin Str.,
Nizhny Novgorod, 603951, Russia
snopatin@ihps-nnov.ru

Maksim V. Sukhanov
G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances, RAS
49 Tropinin Str.,
Nizhny Novgorod, 603951, Russia
sukhanov@ihps-nnov.ru

Victor G. Plotnichenko
Professor,
Prokhorov General Physics Institute, RAS
38 Vavilova Str.,
Moscow, 119333, Russia
v.plotnichenko@gmail.com

Abstract

In memory of academician E.M. Dianov

In this review we present the results of the interdisciplinary RFBR project N18-29-20079. The project was aimed on the creation of room-temperature bulk and fiber chalcogenide glass lasers operating at wavelengths exceeding 4 μm. Before this investigation this wavelength range was inaccessible for glass lasers. Record purity Pr^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+} and Nd^{3+} doped chalcogenide glass samples were synthesized. The analysis of their luminescent properties has made it possible to choose the promising laser transitions and the ways of their optical pumping.

Lasing has been demonstrated on a number of 4.5–6 μm optical transitions of Ce^{3+}, Pr^{3+} and Tb^{3+} ions. Previously all these transitions were never used in lasers. In a bulk sample of cerium-doped selenide glass, an output energy of up to 43 mJ per pulse and tuning in the 4.5–5.6 μm spectral range were obtained. In a continuously pumped composite optical fiber with terbium-doped selenide core in an undoped sulfide cladding 100 mW output power at ~ 5.25 μm was obtained.

Keywords: chalcogenide glass, mid infrared range, rare earth ions, fiber laser.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-20079).*

Images & Tables

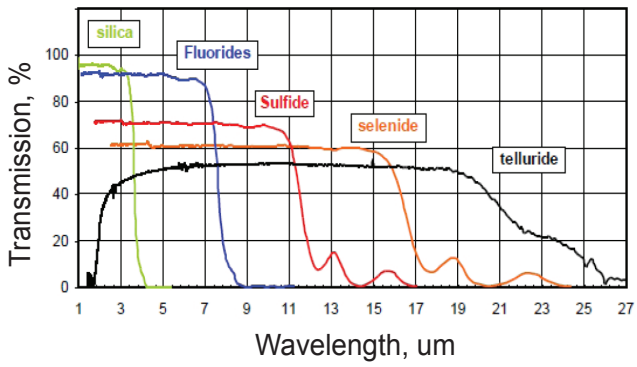


Fig. 1. *Transmission windows of glasses with different anions.*

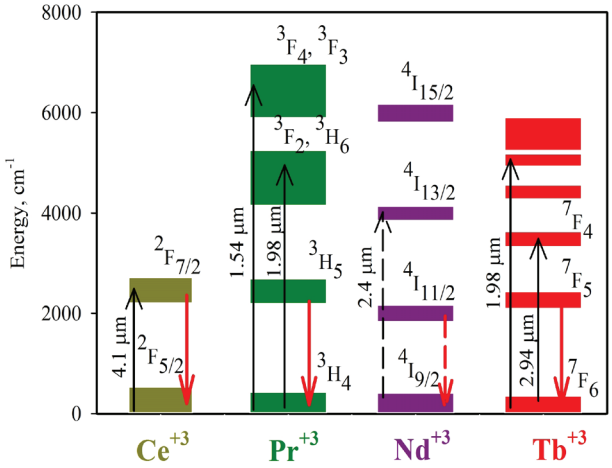


Fig. 2. Energy levels of some rare earth ions in selenide glasses. Possible optical pump wavelengths are marked with black arrows and the laser transitions – by red ones.

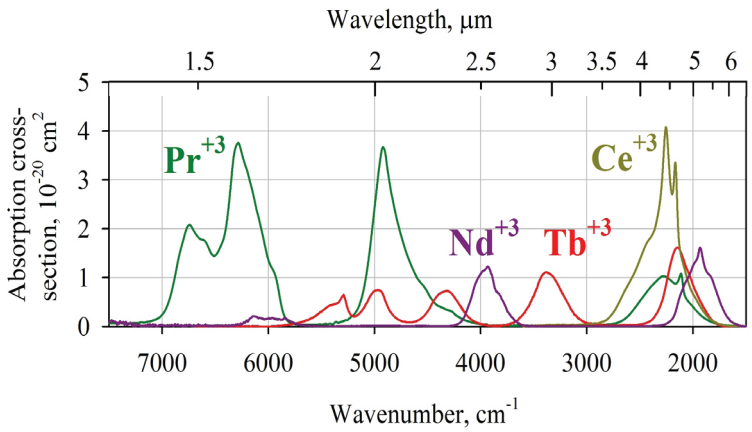


Fig. 3. Absorption spectra of rare earth ions in $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$ glass.

DOI: 10.22204/2410-4639-2023-117-01-122-136 № 1 (117) январь–март 2023 г.

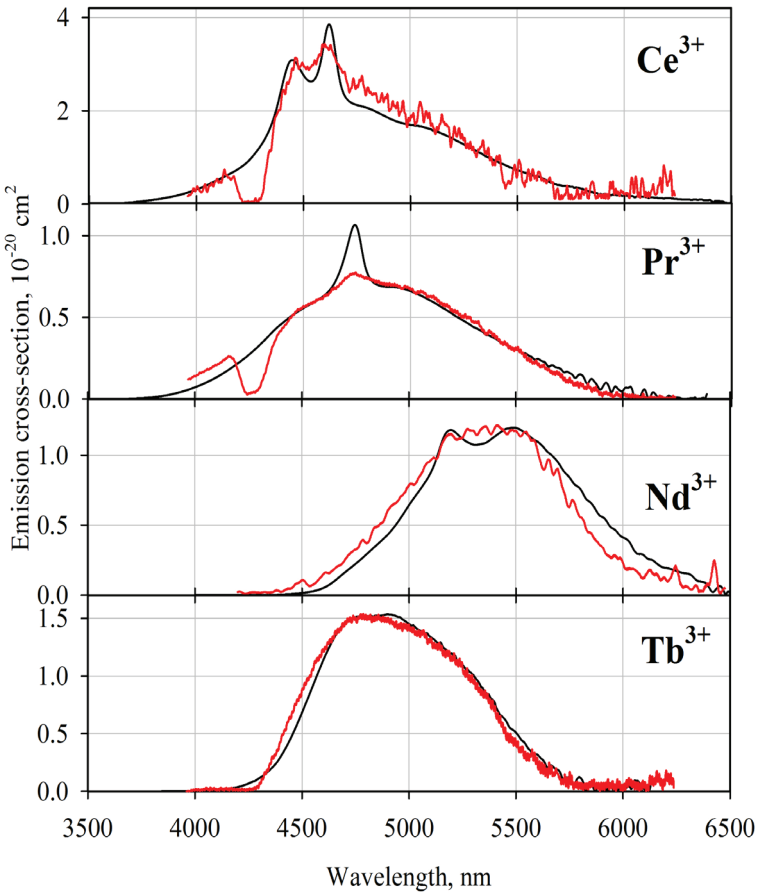


Fig. 4. Emission cross-sections of rare earth ions in $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$ glass. Black curves are calculated from the absorption spectra. Red curves – experimental data.

***Table 1.** Lifetimes of the first excited state of rare earth ions*

Ion	Calculated radiative lifetime, ms	Experimental luminescent lifetime, ms
Ce^{3+}	4.72	3.7
Pr^{3+}	11.1	8.5
Nd^{3+}	20.2	10.0
Tb^{3+}	8.51	7.5

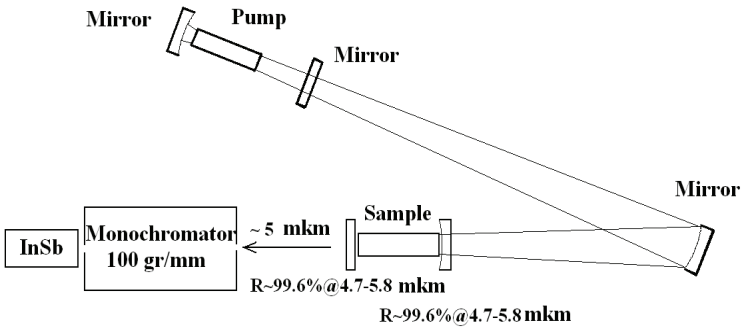


Fig. 5. Experimental arrangement for laser action in bulk chalcogenide glass samples.

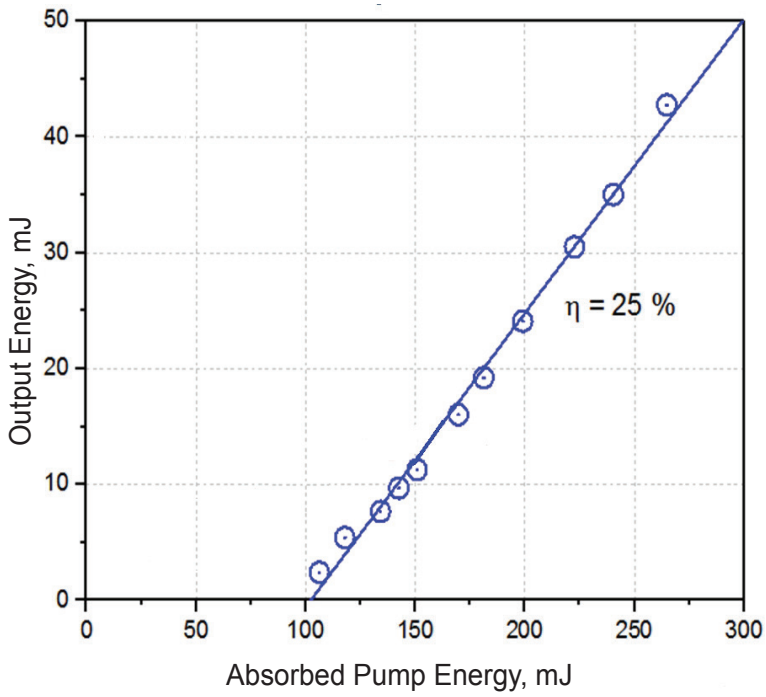


Fig. 6. Energy parameters of a pulsed Ce-doped chalcogenide glass laser.

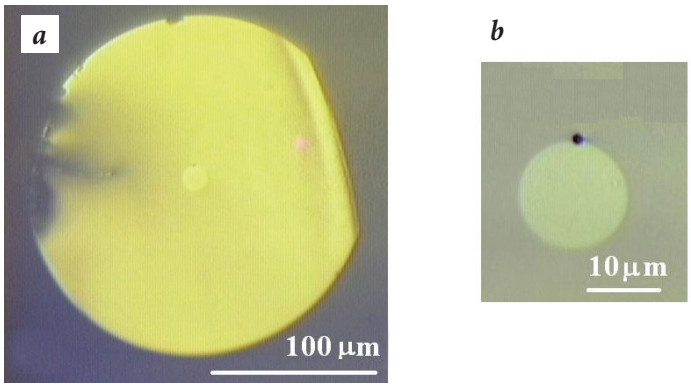


Fig. 7. Transmission spectrum of a Tb-doped optical fiber (a) and a photo of its cleaved end (b).

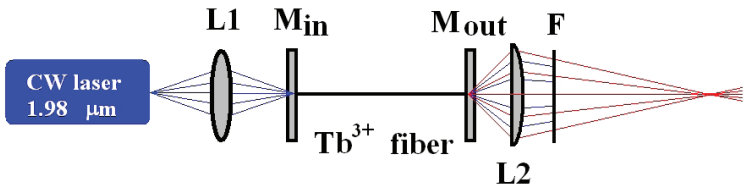


*Fig. 8. Arrangement of the laser experiment with a Tb-doped optical fiber. **L1** is a lens with corrected spherical aberration. M_{in} and M_{out} are the highly reflective and semitransparent mirrors immediately adjacent to the fiber ends. **L2** is the collimating lens and **F** is the cut-off filter.*

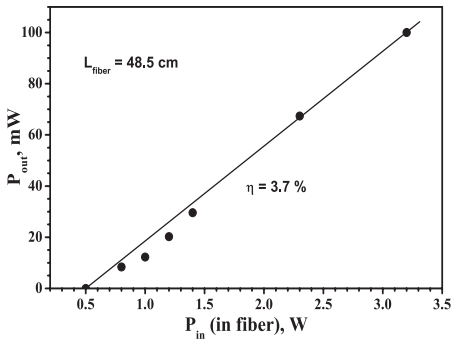


Fig. 9. *Output power of the Tb-doped fiber laser versus CW pumping power inserted into it. Outcoupling is due to Fresnel reflection from the cleaved fiber end.*

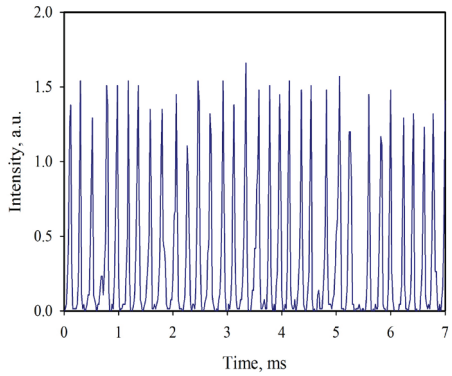


Fig. 10. *Lasing oscillogram at continuous pumping.*

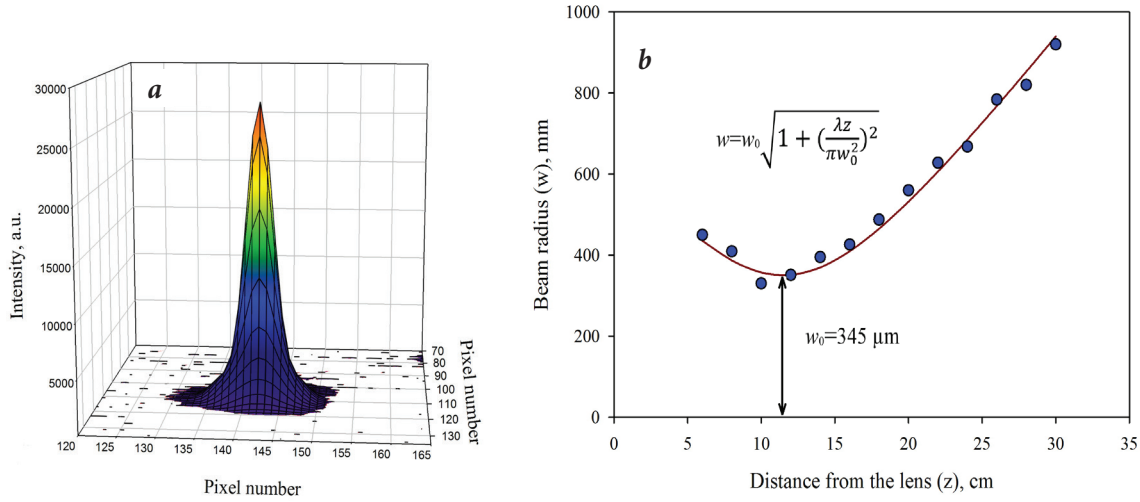


Fig. 11. *Laser beam cross-section and its radius near the waist formed by* ***L2*** *lens.*

References

1. ***S.D. Jackson***
Nat. Photonics, 2012, **6**, 423. DOI: 10.1038/nphoton.2012.149.
2. ***B.M. Walsh, H.R. Lee, N.P. Barnes***
J. Lumin., 2016, **169**, 400. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.03.004.
3. ***M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, S.O. Leonov, P. Fjodorow, Ya.K. Skasyrsky***
Opt. Lett., 2020, **45**(4), 6647. DOI: 10.1364/OL.411559.
4. ***M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, S.O. Leonov, Ya.K. Skasyrsky***
Opt. Express, 2020, **28**(12), 17449. DOI: 10.1364/OE.394889.
5. ***M.P. Frolov, V.M. Gordienko, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, Yu.P. Podmar'kov, F.V. Potemkin, Ya.K. Skasyrsky***
Laser Phys. Lett., 2017, **14**, 025001. DOI: 10.1088/1612-202X/aa5130.
6. ***M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, V.V. Mislavsky, Yu.P. Podmar'kov, Ya.K. Skasyrsky, A.A. Voronov***
J. Russ. Laser Res., 2011, **32**, 528. DOI: 10.1007/s10946-011-9243-x.
7. ***J. Evans, B. Dolasinski, T. Harris, J. Cleary, P. Berry***
Opt. Express, 2017, **7** (3), 860. DOI: 10.1364/OME.7.000860.
8. ***H. Jelínková, M.E. Doroshenko, M. Jelínek, J. Šulc, D. Vyhlídal, A. Říha, N.O. Kovalenko, A.S. Gerasimenko***
Solid State Lasers XXVIII: Technology and Devices, 2019, **10896**, 108961V. DOI: 10.1117/12.2509387.
9. ***F. Starecki, A. Braud, N. Abdellaoui, V. Nazabal, J.-L. Doualan, C. Boussard-Plédel, P. Camy***
In *Proc. Laser Congress 2018 (ASSL) (USA, MA, Boston, 4–8 September, 2018),* USA, MA, Boston, Optica Publishing Group, 2018, ATu2A.6. DOI: 10.1364/ASSL.2018.ATu2A.6.
10. ***F. Starecki, A. Braud, N. Abdellaoui, J.-L. Doualan, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, P. Camy, V. Nazabal***
Opt. Express, 2018, **26**(20), 26462. DOI: 10.1364/OE.26.026462.
11. ***N. Abdellaoui, F. Starecki, C. Boussard-Pledel, Y. Shpotyuk, J.-L. Doualan, A. Braud, E. Baudet, P. Nemec, F. Chevire, M. Dussauze, B. Bureau, P. Camy, V. Nazabal***
Opt. Mater. Express, 2018, **8**(9), 2887. DOI: 10.1364/OME.8.002887.
12. ***B.N. Samson, T. Schweizer, R.C. Moore, D.W. Hewak, D.N. Payne***
In *Technical Digest CLEO/Pacific Rim '97 Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (Japan, Chiba, 14–18 July, 1997)*, Japan, Chiba, IEEE Publ., 1997, pp. 51-52. DOI: 10.1109/CLEOPR.1997.610399.
13. ***T. Schweizer, B. Samnson, R. Moore, D. Hewak, D. Payne***
Electron Lett., 1997, **33**(5), 414. DOI: 10.1049/el:19970270.
14. ***A. Seddon, Z. Tang, D. Furniss, S. Sujecki, T. Benson***
Opt. Express, 2010, **18**(25), 26704. DOI: 10.1364/OE.18.026704.
15. ***B. Walsh, H. Lee, N. Barnes***
J. Lumin., 2016, **169**, 400. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.03.004.
16. ***S. Jackson, R. Jain***
Opt. Express, 2020, **28**(21), 30964. DOI: 10.1364/OE.400003.
17. ***J. Heo, W.J. Chung***
In *Chalcogenide Glases: Preparation, Properties and Applications*, Eds J-L. Adam, X. Zhang, USA, PA, Philadelphia, Woodhead Publishing, 2014, 347–380. DOI: 10.1533/9780857093561.2.347.
18. ***Ł. Sójka, Z. Tang, H. Zhu, E. Bereś-Pawlik, D. Furniss, A. Seddon, T. Benson, S. Sujecki***
Opt. Mater. Express, 2012, **2**(11), 1632. DOI: 10.1364/OME.2.001632.
19. ***M. Churbanov, B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, S. Sverchkov, M. Sukhanov, A. Velmuzhov***
Appl. Phys. B, 2020, **126,** 117. DOI: 10.1007/s00340-020-07473-w.
20. ***M. Churbanov, B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, G. Snopatin, M. Sukhanov, S. Sverchkov, A. Velmuzhov***
J. Non-Cryst. Solids, 2021, **559**, 120592. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120592.
21. ***B. Denker, B. Galagan, S. Sverchkov, V. Koltashev, V. Plotnichenko, M. Sukhanov, A. Velmuzhov, M. Frolov, Yu. Korostelin, V. Kozlovsky, S. Leonov, P. Fjodorow, Ya. Skasyrsky***
Opt. Lett., 2021, **46**(16), 4002. DOI: 10.1364/OL.431938.
22. ***A. Velmuzhov, M. Sukhanov, V. Plotnichenko, A. Plekhovich, V. Shiryaev, M. Churbanov***
J. Non-Cryst. Solids, 2019, **525**, 119669. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119669.
23. ***L. Calvez***
Comptes Rendes Physique, 2017, **18**(5-6), 314. DOI: 10.1016/j.crhy.2017.05.003.
24. ***M. Churbanov, B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, M. Sukhanov, S. Sverchkov, A. Velmuzhov***
J. Lumin., 2022, **245**, 118756. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.118756.
25. ***M. Churbanov, B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, M. Sukhanov, S. Sverchkov, A. Velmuzhov***
J. Lumin., 2021, **231**, 117809. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117809.
26. ***M. Churbanov, B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, M. Sukhanov, S. Sverchkov, A. Velmuzhov***
Opt. Mater. Express, 2019, **9**(11), 4154. DOI: 10.1364/OME.9.004154.
27. ***L. Merkle, Z. Fleischman, E. Brown, J. Allen, U. Hommerich, M. Dubinskii***
Opt. Express, 2021, **29**(24), 39001. DOI: 10.1364/OE.441516.
28. ***P. Fyodorov, M. Frolov, S. Leonov, B. Denker, B. Galagan, S. Sverchkov, V. Koltashev, V. Plotnichenko, M. Sukhanov, A. Velmuzhov***
Opt. Express, 2021, **29**, 27674. DOI: 10.1364/OE.433828.
29. ***M. Frolov, S. Leonov, Yu. Korostelin, V. Kozlovsky, Ya. Srfsyrsky, M. Sukhanov, A. Velmuzhov, P. Fjodorow, B. Galagan, B. Denker, S. Sverchkov, V. Koltashev, V. Plotnichenko***
Opt. Mater. Express, 2022, **12**(12), 4619. DOI: 10.1364/OME.472550.
30. ***V. Shiryaev, M. Sukhanov, A. Velmuzhov, E. Karaksina, T. Kotereva, G. Snopatin, B. Denker, B. Galagan, S. Sverchkov, V. Koltashev, V. Plotnichenko***
J. Non-Cryst. Solids, 2021, **567**, 120939. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120939.
31. ***B. Denker, B. Galagan, V. Koltashev, V. Plotnichenko, G. Snopatin, M. Sukhanov, S. Sverchkov, A. Velmuzhov***
Opt. Laser Technol., 2022, **154**, 108355. DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108355.

Адаптивное управление пространственным профилем излучения в системе когерентного сложения пучков волоконных лазеров*

Е.В. Адамов, В.П. Аксёнов, В.В. Дудоров, В.В. Колосов, М.Е. Левицкий

В статье представлены теоретические и экспериментальные результаты исследования нового подхода, основанного на когерентном сложении в дальнем оптическом поле излучения решетки волоконных лазеров с управляемыми фазами, когда результирующее распределение интенсивности формируется в результате сложения и интерференции волновых полей субпучков и определяется управляемыми фазовыми соотношениями между субпучками. Рассмотрены возможности формирования заданного пространственного профиля излучения в скалярных и векторных синтезированных пучках, характеризуемых неоднородным локальным распределением интенсивности (структурированный свет) и перспективы дальнейших исследований. Обсуждается концепция универсального «цифрового лазера».

Ключевые слова: когерентное сложение, структурированный свет, поляризация, орбитальный угловой момент, пространственный модулятор света, адаптивное управление.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-20115).*

Введение

В последнее время наблюдается заметный рост числа областей, в которых лазерные источники излучения находят практическое применение. В связи с этим возникает необходимость решения задач динамической перестройки спектральных, временны́х, пространственных и поляризационных характеристик лазерных пучков. Динамическая перестройка распределения интенсивности в дальнем оптическом поле или в фокусе линзы представляется достаточно сложной задачей, в особенности для лазеров высокой мощности, поскольку оптический резонатор формирует ограниченный набор поперечных мод, определяющих итоговое распределение интенсивности в лазерном пучке. Использование статических рефракционных или дифракционных внутри- и внерезонаторных элементов для перестройки поля излучения не позволяет осуществлять гибкое управление, а известные пространственные жидкокристаллические модуляторы света ограничивают допустимую мощность излучения. Известный метод когерентного сложения пучков волоконных лазеров характеризуется наличием высокоскоростного фазоуправляющего элемента (фазового модулятора) в каждом канале решетки излучателей, что позволяет управлять распределением фазы в синтезированном пучке, образующимся в результате перекрытия и интерференции отдельных субпучков в дальнем оптическом поле или в фокальной плоскости фокусирующей линзы.

Предложенный нами метод, основанный на когерентном сложении излучения матрицы волоконных излучателей с управляемой фазой, позволяет без ограничения на мощность излучения формировать синтезированный пучок как с гауссовым распределением интенсивности при сложении синфазных субпучков, так и с произвольно заданным распределением интенсивности, вид которого


АДАМОВ
Егор Владимирович
Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН


АКСЁНОВ
Валерий Петрович
Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН


ДУДОРОВ
Вадим Витальевич
Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН


КОЛОСОВ
Валерий Викторович
Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН


ЛЕВИЦКИЙ
Михаил Ефимович
Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН

определяется соотношениями между фазами, амплитудами и направлением поляризации субпучков. Данный метод теоретически обоснован и экспериментально реализован как для сложения скалярных пучков с однонаправленной линейной поляризацией, так и для векторных пучков, когда каждый субпучок решетки имеет индивидуальное направление линейной поляризации.

Основные результаты

Технология когерентного сложения пучков первоначально развивалась в интересах задач направленной передачи энергии. Возможность применения данной технологии для формирования волн, несущих орбитальный угловой момент (ОУМ), экспериментально была продемонстрирована в [1]. В дальнейшем данная технология нашла свое применение в задачах управления распределением интенсивности в заданной плоскости [2–4]. В [4, 5] нами была предложена схема (*рис. 1*), которая отличается от традиционной схемы когерентного сложения пучков. Отличие заключается в размещении фазового корректора *8* (жидкокристаллического пространственного модулятора света – SLM или цифрового микрозеркального устройства – DMD) в контуре обратной связи в плоскости, где отдельные субпучки не перекрываются. Важной особенностью такой адаптивной схемы управления пространственным профилем синтезированного пучка является то, что управляющий (фазовый) элемент вынесен из силового канала и не ограничивает мощность генерируемого сигнала.

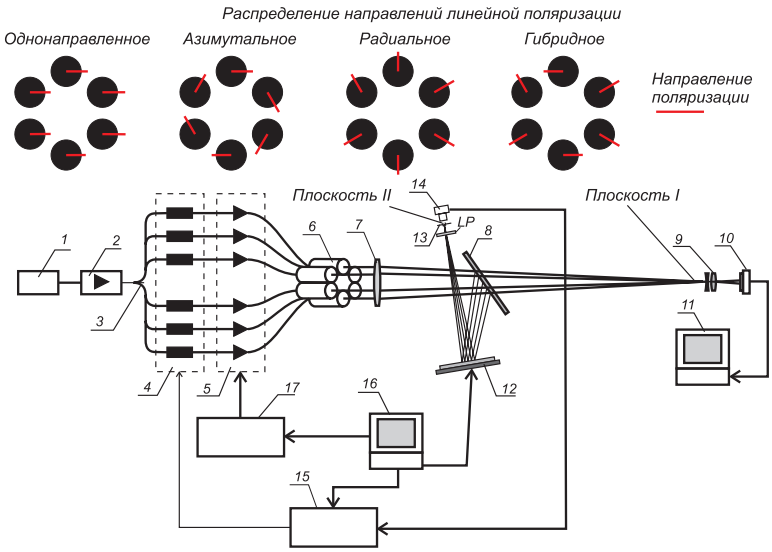


Рис. 1. *Схема эксперимента: 1 – узкополосный лазер, 2 – волоконно-оптический усилитель, 3 – волоконный разветвитель 1x8, 4 – фазовые модуляторы, 5 – усилители мощности, 6 – волоконные коллиматоры, 7 – длиннофокусная линза, 8 – светоделительная пластина, 9 – микрообъектив 5x, 10 – измеритель пространственных характеристик пучка, 11 – компьютер, 12 – фазовый корректор (DMD или SLM), 13 – малая диафрагма, 14 – широкополосный фотоприемник, 15 – многоканальный оптимизирующий SPGD-процессор, 16 – управляющий компьютер, 17 – контроллер амплитуды, LP – линейный поляризатор. В верхней части рисунка – вид синтезированной апертуры для однонаправленного, азимутального, радиального и гибридного направлений поляризации субпучков.*

Работа контура обратной связи, управляемого многоканальным оптимизирующим процессором *15*, реализующим алгоритм стохастического параллельного градиентного спуска (SPGD) [6], сводится к формированию в плоскости II распределения интенсивности, обладающего глобальным максимумом на оси синтезированного пучка. Математическая модель, особенности использования фазовых корректоров различных типов, схема эксперимента (*рис. 1*) и результаты подробно рассмотрены в работах [4, 5]. Показано, что при изменении распределения сдвигов фаз на фазовом корректоре работа оптимизирующего процессора обеспечивает сохранение максимума интенсивности на оси в плоскости II, но при этом изменяется распределение в плоскости I.

Первоначально нами были получены результаты при когерентном сложении скалярных пучков, когда все поляризации субпучков имеют общее направление. На *рис. 2* представлены результаты формирования синтезированных пучков с различными значениями ОУМ (l =0, 1, 2). Распределения интенсивности данных пучков обладают вращательной симметрией.

Результаты, представленные на *рис. 3*, показывают, что данная технология позволяет формировать пучки более сложной формы. Более того, появляется возможность осуществлять вращение распределения интенсивности, управляя распределением фаз на корректоре.

Когерентное сложение пучков, обладающих разными направлениями линейной поляризации (векторных пучков), обеспечивает дополнительную степень свободы для формирования пучков с различными распределениями интенсивности [5]. На *рис. 4* представлены численные и экспериментальные результаты по формированию распределения интенсивности синтезированного пучка в дальнем оптическом поле путем управления фазой 6 субпучков, образующих синтезированную апертуру в начальной плоскости,

при сложении в дальнем оптическом поле векторных пучков с азимутальным и радиальным распределением направлений линейной поляризации в начальной плоскости.

Сравнение результатов, представленных на *рис. 4*, указывает на хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных, что демонстрирует корректность построенной математической модели. Увеличение числа субпучков повышает число степеней свободы и, соответственно, расширяет возможности метода. Однако увеличение числа субпучков экспериментальной установки связано с существенными затратами. Поэтому определение потенциальных возможностей предложенного метода было выполнено методом численного моделирования, получившего экспериментальное подтверждение. На *рис. 5* на примере формирования плосковершинного распределения интенсивности прямоугольной формы демонстрируется потенциал метода по формированию сложных распределений интенсивности в зависимости от количества субпучков в схеме когерентного сложения.

Представленные результаты показывают, что управление фазой и амплитудой пучков в начальной плоскости позволяет добиться удовлетворительного результата для формирования требуемого плосковершинного распределения интенсивности (правый верхний угол рисунков) уже при $N \geq 19$. На *рис. 6* представлены результаты формирования плосковершинного распределения интенсивности квадратной, круглой и треугольной форм для 37 субпучков в схеме когерентного сложения.

Видно, что во всех случаях использование синтезированной апертуры с числом субпучков $N_{sub}=37$ позволяет достигнуть удовлетворительного результата.

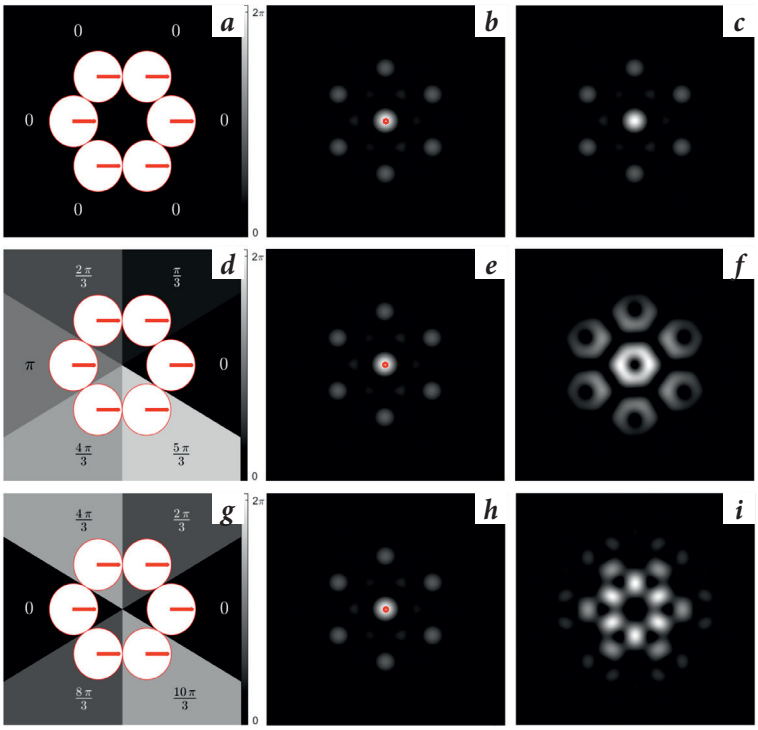


Рис. 2. *Результаты численного моделирования формирования поля в результате скалярного сложения пучков. ОУМ=0 (a, b, c); ОУМ=1 (d, e, f); ОУМ=2 (g, h, i). Сдвиги фаз фазового корректора (a, d, g); распределение интенсивности в плоскости II (b, e, h); распределение интенсивности в плоскости I (c, f, i).*

Рис. 3. *Вращение распределения интенсивности.*

Итоги и перспективы исследований

В результате выполнения проекта разработан новый метод адаптивного управления распределением интенсивности излучения в системе когерентного сложения пучков волоконных лазеров, защищенный патентом Российской Федерации [7]. Разработана математическая модель процесса управления распределением интенсивности синтезированного пучка путем задания распределений фаз, амплитуд и направлений поляризации субпучков. Эффективность метода подтверждена экспериментально.

Целью наших дальнейших работ является исследование изменения поляризационной структуры синтезированных пучков в результате управления фазовыми соотношениями и разработка новых методов управления начальным распределением направлений линейной поляризации субпучков решетки. В последнее десятилетие ведущими специалистами [8, 9] были высказаны предложения о создании «цифрового лазера». Под этим термином подразумевалась лазерная система, в которой структура пучка изменялась электронным способом. Однако предложенные авторами системы осу-

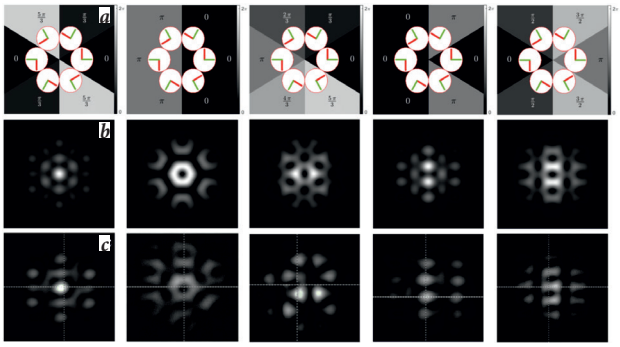


Рис. 4. Формирование интенсивности при фазовом управлении решетки из 6 пучков с азимутальным и радиальным начальным распределением направлений линейной поляризации: a – распределение направлений линейной поляризации (линии) и соответствующие им сдвиги фаз фазового корректора (численные значения и величины в градациях серого); b – результаты численного моделирования; c – результаты эксперимента.

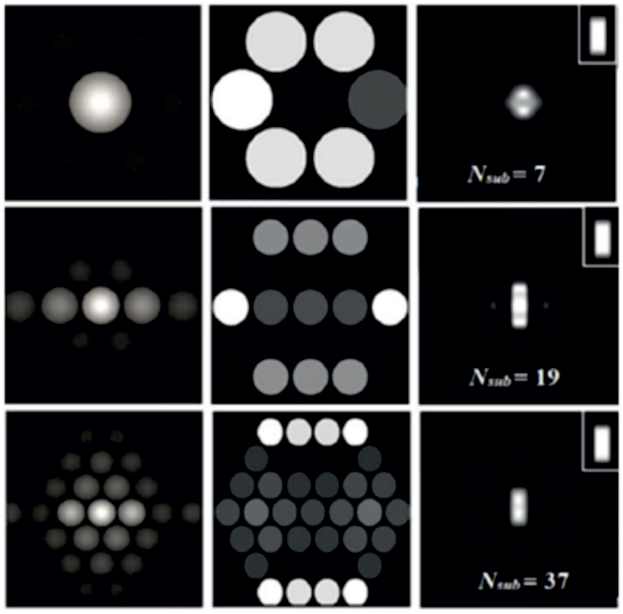


Рис. 5. Результаты решения обратной задачи по формированию плосковершинного распределения интенсивности с помощью фазоуправляемой решетки волоконных лазеров. Начальные распределения фазы (слева), амплитуды субпучков (в центре) и сформированное распределение интенсивности (справа) для решетки из N_{sub} пучков. Требуемое распределение интенсивности изображено в верхнем правом углу.

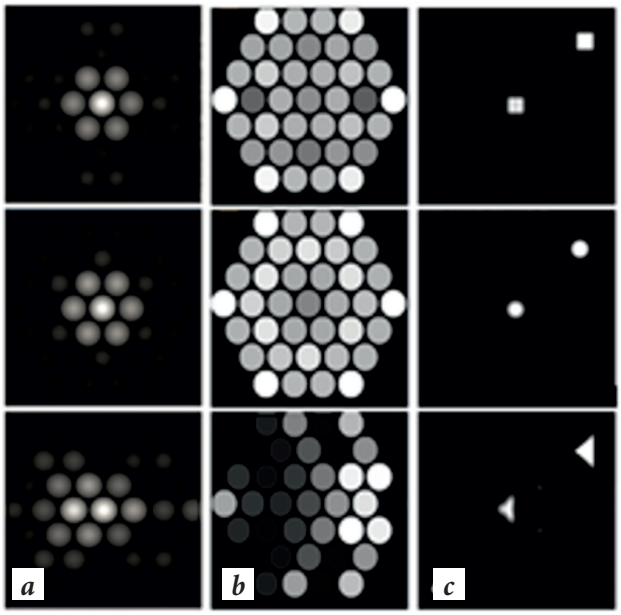


Рис. 6. Результаты решения обратной задачи по формированию плосковершинного распределения интенсивности с помощью фазоуправляемой решетки волоконных лазеров. Начальные распределения фазы (a), амплитуды субпучков (b) и сформированное распределение интенсивности (c) для решетки из N_{sub}=37 пучков. Требуемое распределение интенсивности изображено в верхнем правом углу.

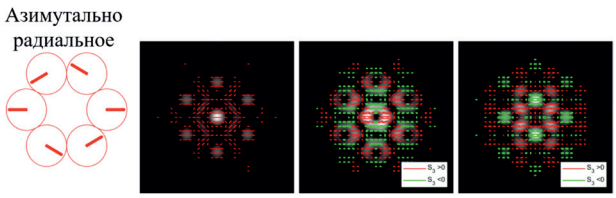


Рис. 7. Распределения линейной и эллиптической поляризаций для гибридного азимутально-радиального распределения наклонов линейной поляризации субпучков. Зеленые эллипсы соответствуют левой поляризации, красные – правой.

ществляли управление только величиной орбитального углового момента излучения. Результаты, представленные на *рис. 7*, показывают, что вследствие фазового управления субпучками с различными направлениями линейной поляризации можно создавать пучки структурированного света, обладающие не только неоднородной распределением интенсивности и фазы, но и неоднородным распределением поляризации.

Таким образом, развитие нашего подхода позволит заложить основу новой концепции полностью «цифрового лазера» с возможностью управления распределением интенсивности генерируемого пучка, его пространственной когерентностью и неоднородным распределением поляризации в режиме реального времени. Возможность оперировать параметрами структурированных световых пучков способна, по нашему мнению, существенно расширить возможности научных исследований и будет востребована в задачах передачи энергии и информации через атмосферу, а также для технологических применений.

Предложенный подход, по нашему мнению, может быть использован не только применительно к решеткам непрерывных волоконных лазеров, но и для импульсно-периодических лазеров с частотой повторения импульсов более 10 кГц. Актуальность когерентного сложения пучков фемтосекундных лазеров обсуждалась в работах [10–12].

Литература

1. ***В.П. Аксенов, В.В. Дудоров, В.В. Колосов, М.Е. Левицкий, Т.Д. Петухов, А.П. Ростов***
В *Мат. XXIII Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» (РФ, Иркутск, 3–7 июля 2017 г.)*, РФ, Томск, Издательство ИОА СО РАН, 2017, с. B345–B348. (https://symp.iao.ru/files/symp/aoo/23/B(1).pdf).
2. ***V.P. Aksenov, V.V. Dudorov, V.V. Kolosov, M.E. Levitsky, T.D. Petukhov, A.P. Rostov***
Proc. SPIE, 2018, 10787. DOI: 10.1117/12.2502158.
3. ***V.P. Aksenov, V.V. Dudorov, V.V. Kolosov, M.E. Levitsky, T.D. Petukhov***
Proc. SPIE, 2019, 11322. DOI: 10.1117/12.2550555.
4. ***E.V. Adamov, V.P. Aksenov, V.V. Atuchin, V.V. Dudorov, V.V. Kolosov, M.E. Levitsky***
OSA Cont. 2021, **4**(1), 182. DOI: 10.1364/OSAC.423956.
5. ***E.V. Adamov, V.P. Aksenov, V.V. Dudorov, V.V. Kolosov, M.E. Levitskii***
Opt. Laser Technol., 2022, **154**, 108351. DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108351.
6. ***M. Voronsov, G. Cerhart, J. Ricklin***
Opt. Lett., 1997, **20**(12), 907. DOI: 10.1364/OL.22.000907.
7. ***В.В. Колосов, М.Е. Левицкий, В.П. Аксенов, В.В. Дудоров***
Пат. РФ, 2716887, 2019.
8. ***S. Ngcobo, I. Litvin, L. Burger, A. Forbes***
Nat. Commun., 2013, **4**, 2289. DOI: 10.1038/ncomms3289.
9. ***J.-C. Chanteloup, S. Belanger, L. Daniault, I. Fsaifes, M. Vienhardt, J. Bourderionnet, C. Larat, E. Lallier, A. Brignon***
Laser Focus World, 2021, **57**(6), 27. DOI: 10.1117/12.2576606.
10. ***S.N. Bagayev, V.I. Trunov, E.V. Pestryakov, V.E. Leschenko, S.A. Frolov, V.A. Vasiliev***
Opt. Spectrosc., 2013, **115**(3), 311. DOI: 10.1134/S0030400X13090051.
11. ***A. Andrianov, N. Kalinin, T. Anashkina, G. Leuchs***
Opt. Lett., 2020, **45**(17), 4774. DOI: 10.1364/OL.391259.
12. ***I. Fsaifes, C.-A. Ranély-Vergé-Dépré, M. Veinhard, S. Belanger, J.-C. Chanteloup***
Opt. Express, 2023, **31**(5), 8217. DOI: 10.1364/OE.474607.

English

Adaptive Control of the Spatial Profile of Radiation in the System of Coherent Beam Combining of Fiber Laser Beams*

Egor V. Adamov
V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB RAS
1 Academician Zuev Sqr., Tomsk, 634055, Russia
adamov@iao.ru

Valerii P. Aksenov
V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB RAS
1 Academician Zuev Sqr., Tomsk, 634055, Russia
avp@iao.ru

Vadim V. Dudorov
V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB RAS
1 Academician Zuev Sqr., Tomsk, 634055, Russia
dvv@iao.ru

Valeriy V. Kolosov
V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB RAS
1 Academician Zuev Sqr., Tomsk, 634055, Russia
kvv@iao.ru

Mikhail E. Levitskii
V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB RAS
1 Academician Zuev Sqr., Tomsk, 634055, Russia
top@iao.ru

Abstract

A new approach based on coherent beam combining of radiation emitted by an array of phase controlled fiber lasers in the far optical field is studied theoretically and experimentally. In this case, the resultant intensity distribution is formed as a result of combining and interference of wave fields of subbeams and determined by controlled phase relations between subbeams. The feasibility of forming a preset spatial profile of radiation in scalar and vector synthesized beams characterized by the inhomogeneous local intensity distribution (structured radiation) is considered, and promises for further investigations are outlined. The concept of a versatile “digital laser” is formulated.

Keywords: coherent beam combining, structured radiation, polarization, orbital angular momentum, spatial light modulator, adaptive control.

**The work was financially supported by RFBR (project 18-29-20115).*

Images & Tables

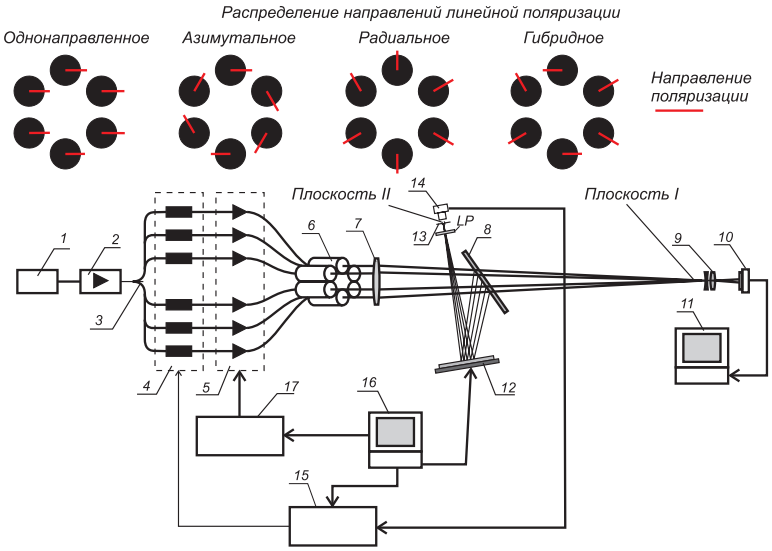


Fig. 1. Block diagram of the experiment: narrowband laser 1, fiber optic amplifier 2, 1x8 fiber splitter 3, phase modulators 4, power amplifiers 5, fiber collimators 6, long-focus lens 7, beam-splitting plate 8, 5x micro-objective 9, meter of spatial characteristics of the beam 10, computer 11, phase corrector (DMD or SlM) 12, small diaphragm 13, broadband photodetector 14, multichannel optimizing SPGD processor 15, control computer 16, amplitude controller 17, linear polarizer LP. Top panel: synthesized aperture for unidirectional, azimuthal, radial and hybrid subbeam polarization directions.

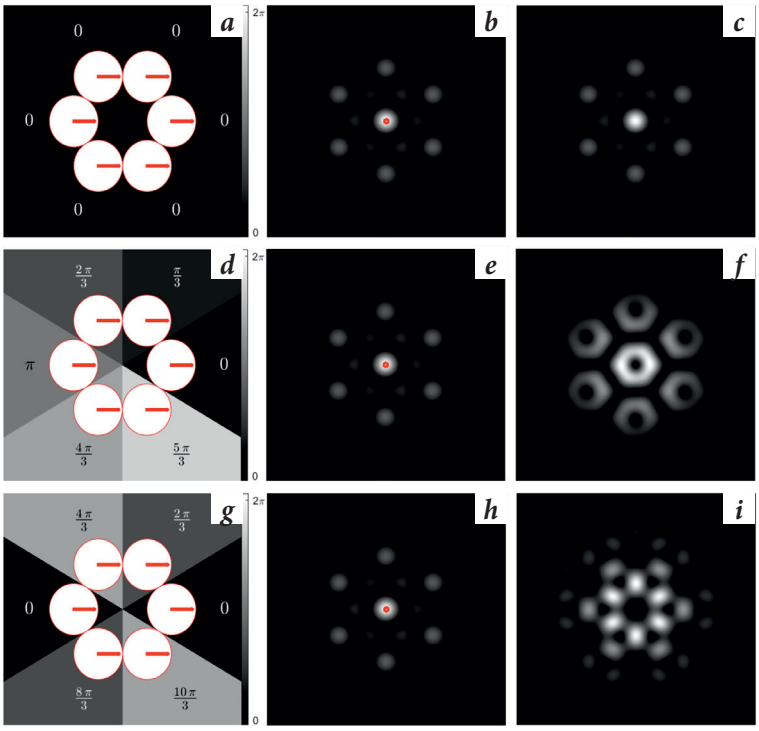


Fig. 2. Results of numerical simulation of field formation as a result of scalar beam combining. OAM = 0 (a, b, c); 1 (d, e, f); 2 (j, h, i). Phase shifts of the phase corrector (a, d, j); intensity distribution in plane II (b, e, h); intensity distribution in plane I (c, f, i).

Fig. 3. *Rotation of the intensity distribution.*

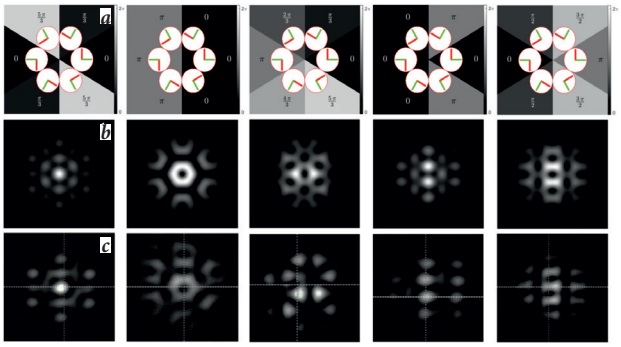


Fig. 4. *Formation of intensity at phase control of an array of six beams with the azimuthal and radial initial distribution of directions of linear polarization: a – distribution of directions of linear polarization (lines) and corresponding phase shifts of the phase corrector (numerical and grayscale values); b – results of numerical simulation; c – experimental results.*

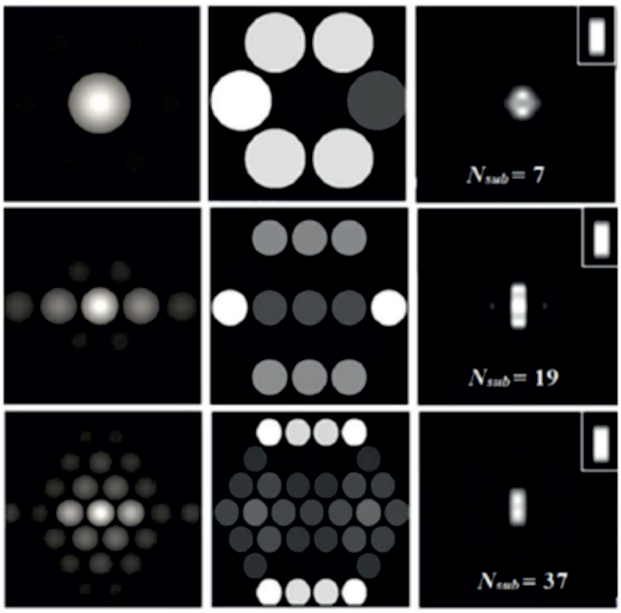


Fig. 5. *Results of solution of the inverse problem on formation of the flat-top intensity distribution using a phase-controlled array of fiber lasers: (on the left) initial phase distributions, (in the centre) subbeam amplitudes, and (on the right) resultant intensity distribution for the array of N_{sub} subbeams. The desired intensity distribution is shown in the inset in the top right corner.*

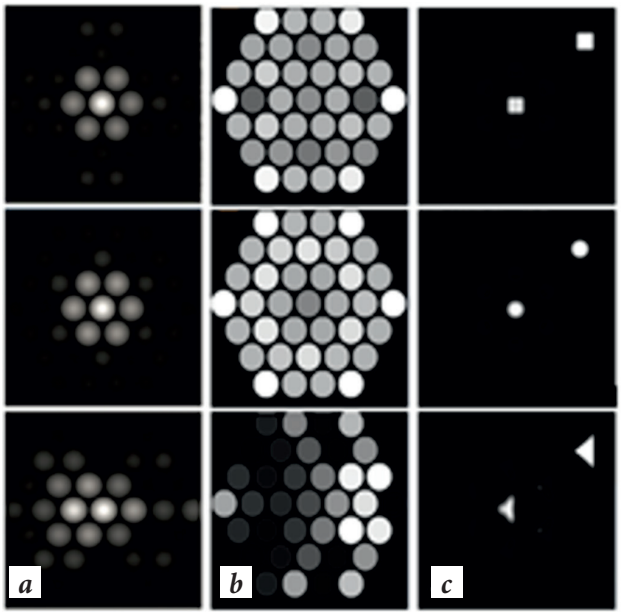


Fig. 6. Results of solution of the inverse problem on formation of the flat-top intensity distribution using a phase-controlled array of fiber lasers: a – initial phase distributions; b – subbeam amplitudes, and c – resultant intensity distribution for the array of N_{sub}=37 subbeams. The desired intensity distribution is shown in the inset in the top right corner.

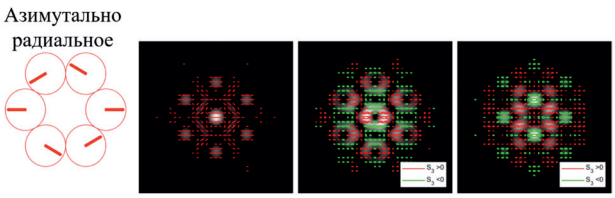


Fig. 7. Distributions of linear and elliptical polarization for the hybrid azimuthal-radial distribution of slopes of linear polarization of the subbeams. Green ellipses are for the left polarization, and red ones are for the right polarization.

References

1. ***V.P. Aksenov, V.V. Dudorov, V.V. Kolosov, M.E. Levitskii, T.D. Petukhov, A.P. Rostov***
In *Proc. XXIII International Symposium "Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics" (RF, Irkutsk, 3–7 July, 2017)*, RF, Tomsk, IAO SB RAS Publ. House, 2017, pp. B345–B348 (in Russian). (https://symp.iao.ru/files/symp/aoo/23/B(1).pdf).
2. ***V.P. Aksenov, V.V. Dudorov, V.V. Kolosov, M.E. Levitsky, T.D. Petukhov, A.P. Rostov***
Proc. SPIE, 2018, 10787. DOI: 10.1117/12.2502158.
3. ***V.P. Aksenov, V.V. Dudorov, V.V. Kolosov, M.E. Levitsky, T.D. Petukhov***
Proc. SPIE, 2019, 11322. DOI: 10.1117/12.2550555.
4. ***E.V. Adamov, V.P. Aksenov, V.V. Atuchin, V.V. Dudorov, V.V. Kolosov, M.E. Levitsky***
OSA Cont. 2021, **4**(1), 182. DOI: 10.1364/OSAC.423956.
5. ***E.V. Adamov, V.P. Aksenov, V.V. Dudorov, V.V. Kolosov, M.E. Levitskii***
Opt. Laser Technol., 2022, **154**, 108351. DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108351.
6. ***M. Voronsov, G. Cerhart, J. Ricklin***
Opt. Lett., 1997, **20**(12), 907. DOI: 10.1364/OL.22.000907.
7. ***V.V. Kolosov, M.E. Levitskii, V.P. Aksenov, V.V. Dudorov***
Pat. RU, 2716887, 2019 (in Russian).
8. ***S. Ngcobo, I. Litvin, L. Burger, A. Forbes***
Nat. Commun., 2013, **4**, 2289. DOI: 10.1038/ncomms3289.
9. ***J.-C. Chanteloup, S. Belanger, L. Daniault, I. Fsaifes, M. Vienhardt, J. Bourderionnet, C. Larat, E. Lallier, A. Brignon***
Laser Focus World, 2021, **57**(6), 27. DOI: 10.1117/12.2576606.
10. ***S.N. Bagayev, V.I. Trunov, E.V. Pestryakov, V.E. Leschenko, S.A. Frolov, V.A. Vasiliev***
Opt. Spectrosc., 2013, **115**(3), 311. DOI: 10.1134/S0030400X13090051.
11. ***A. Andrianov, N. Kalinin, T. Anashkina, G. Leuchs***
Opt. Lett., 2020, **45**(17), 4774. DOI: 10.1364/OL.391259.
12. ***I. Fsaifes, C.-A. Ranély-Vergé-Dépré, M. Veinhard, S. Belanger, J.-C. Chanteloup***
Opt. Express, 2023, **31**(5), 8217. DOI: 10.1364/OE.474607.

Генерация микроволнового–терагерцевого суперконтинуума в поле мощных фемтосекундных лазерных импульсов среднего инфракрасного диапазона*

А.В. Митрофанов, Д.А. Сидоров-Бирюков, А.А. Воронин, М.В. Рожко, П.Б. Глек, М.М. Назаров, Е.Е. Серебрянников, А.Б. Федотов

Отношение скорости движения электронов, индуцированных туннельной ионизацией и разогнанных мощным лазерным полем, к скорости света выступает одним из ключевых физических факторов, определяющих эффективность нелинейно-оптических процессов в плазменных средах. В настоящей работе впервые продемонстрировано, что мощные сверхкороткие импульсы с центральной длиной волны в среднем инфракрасном диапазоне усиливают плазменные нелинейности, связанные в первую очередь с индуцируемыми мощным лазерным полем в воздухе внутриплазменными токами. На этой основе удается реализовать лазерно-плазменные схемы эффективной генерации когерентного широкополосного электромагнитного излучения терагерцевого и микроволнового диапазонов – микроволнового–терагерцевого суперконтинуума в газовых средах.

Ключевые слова: нелинейная оптика, лазерно-индуцированная плазма, плазменные токи, терагерцевое и микроволновое излучения.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№18-29-20031 и 20-21-00140).*

Введение

Нелинейно-оптические свойства плазмы, возникающей при взаимодействии мощного лазерного излучения с веществом, широко исследуются начиная с самых ранних этапов лазерной физики и нелинейной оптики [1, 2]. Понимание оптических нелинейностей плазмы необходимо для выяснения ограничений на параметры световых импульсов в мощных лазерных системах [2, 3]. На основе нелинейно-оптического отклика плазмы удается реализовать эффективные схемы преобразования частоты мощного лазерного излучения [4, 5].

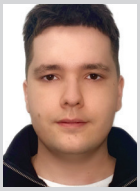
Плазма, формируемая в поле мощных сверхкоротких лазерных импульсов, позволяет наблюдать новые нелинейно-оптические явления и реализовать новые режимы нелинейной динамики сверхкоротких световых импульсов [6–13]. На основе оптических нелинейностей такой плазмы удается обеспечить высокую эффективность генерации гармоник высокого порядка [6, 9–13] и терагерцевого (ТГц) излучения [14–21], а также осу-


МИТРОФАНОВ Александр Вячеславович
Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН


СИДОРОВ-БИРЮКОВ Дмитрий Александрович
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова


ВОРОНИН Александр Александрович
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова


РОЖКО Михаил Викторович
Международный центр квантовой оптики и квантовых технологий – Российский квантовый центр


ГЛЕК Павел Борисович
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова


НАЗАРОВ Максим Михайлович
НИЦ «Курчатовский институт»


СЕРЕБРЯННИКОВ Евгений Евгеньевич
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова


ФЕДОТОВ Андрей Борисович
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

ществить уникальные режимы сверхширокополосных нелинейно-оптических взаимодействий [22, 23] и временно́го сжатия мощных световых импульсов [24].

Широкий класс нелинейно-оптических явлений в формируемой сверхкороткими лазерными импульсами плазме обусловлен плазменными токами, вызываемыми продольным электрическим полем кильваторной волны лазерного импульса [25, 26]: $E_z \approx \pi^2 m c a_0^2/(2e\tau_p)$, где $a_0 = eE_0/(mc\omega_0)$ – лазерный пондеромоторный потенциал, e, m – заряд и масса электрона, E_0 и ω_0 – амплитуда и центральная частота лазерного поля, τ_p – длительность лазерного импульса. Как следует из приведенного выражения, при $a_0 << 1$, то есть при малом отношении скорости нерелятивистского электрона $v = eE_0/(m\omega_0)$ к скорости света c, поле E_z является слабым; v/c-малость поля E_z является отражением его пондеромоторной природы. Однако это поле увеличивается пропорционально квадрату длины волны лазерного излучения $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$. Такой закон масштабирования замечателен с физической точки зрения. Он показывает, что, несмотря на всю сложность нелинейных электродинамических явлений, обусловливающих формирование полей в кильваторной волне лазерного импульса, масштабирование $W_p \propto \lambda_0^2$, диктуемое уравнениями ньютоновой динамики для кинетической энергии электрона E_p в поле электромагнитного излучения с длиной волны λ_0, выполняется и для самосогласованного внутриплазменного поля E_z. Согласно закону масштабирования $E_z \propto \lambda_0^2$ увеличение длины волны лазерного излучения должно приводить к существенному увеличению эффективности нелинейно-оптических взаимодействий, обусловленных возникающими благодаря полю E_z продольными плазменными токами.

Предметом настоящей работы является исследование плазменных нелинейностей, связанных в первую очередь с индуцируемыми мощным лазерным полем среднего ИК-диапазона в воздухе внутриплазменными токами в широком диапазоне давлений воздуха. Такие нелинейности позволяют продемонстрировать лазерно-плазменные методы эффективной генерации когерентного широкополосного электромагнитного излучения терагерцевого и микроволнового диапазонов – микроволнового–терагерцевого суперконтинуума.

Результаты и обсуждение

Для генерации мощных сверхкоротких импульсов среднего ИК-диапазона в наших экспериментах используется лазерная система [27, 28] (*рис. 1*), состоящая из фемтосекундного Yb:CaF_2-лазера с регенеративным усилением, трехступенчатого оптического параметрического источника широкополосного поля затравки и трехступенчатого оптического параметрического усилителя чирпированных импульсов (ОПУЧИ). Импульсы, формируемые регенеративным усилителем Yb:CaF_2-системы, используются в качестве излучения накачки в схеме трехступенчатого оптического параметрического усиления (ОПУ), позволяющего получить импульсы излучения с центральной длиной волны 1460 нм и длительностью около 200 фс. Эти импульсы растягиваются во времени с помощью гризменного стретчера и используются в качестве сигнальной волны в схеме трехступенчатого ОПУЧИ, реализуемого в трех установленных последовательно кристаллах КТА. Полем накачки для этого процесса служат импульсы излучения Nd:YAG-лазера длительностью около 100 пс, передаваемые в трех пучках с энергиями 50, 250 и 700 мДж, обеспечивающими оптическую накачку трех кристаллов КТА в системе ОПУЧИ. Импульсы холостой волны, формирующиеся в этой системе, характеризуются широким спектром с центральной длиной волны $\lambda_0 \approx 3.9$ мкм и имеют энергию до 50 мДж. Сжатие этих импульсов с помощью решеточного компрессора позволяет получить импульсы среднего ИК-диапазона с энергией E_0 до 35 мДж и длительностью τ_0 около 80 фс [28, 29], что соответствует пиковой мощности $P_0 \approx 0.44$ ТВт.

С помощью линзы с фокусным расстоянием 50 см лазерное излучение среднего ИК-диапазона фокусируется в вакуумную камеру (*рис. 1*). Давление газа p в вакуумной камере варьируется в диапазоне от 0.01 мбар до 1.5 бар. Лазерная плазма, формируемая в области фокуса лазерного пучка, служит источником широкополосного вторичного излучения. Для исследования спектральных, временны́х и поляризационных свойств этого излучения, а также для анализа его диаграммы направленности используется система регистрации (*рис. 1*), в состав которой входят детекторы на основе коаксиально-волновых переходов (КВП) и широкополосных рупорных антенн (РА), работающие в различных областях ТГц- и СВЧ-диапазонов и обеспечивающие возможность регистрации вторичного излучения плазмы

в диапазоне от 0.5 ГГц до 30 ТГц. Для исследования формы импульса ТГц–СВЧ-излучения используется петлевой проволочный зонд [14, 30], работающий по принципу пояса Роговского [31]. Сигналы, регистрируемые КВП- и РА-детекторами, а также петлевым зондом, анализируются с помощью скоростного осциллографа с полосой пропускания не менее 50 ГГц.

Для исследования свойств ТГц-излучения на выходное окно вакуумной камеры устанавливался ТГц-фильтр из полипропилена или политетрафторэтилена (*рис. 1*), а также набор фильтров, необходимый для выделения требуемого частотного диапазона. С помощью пары параболических зеркал ТГц-излучение вначале коллимировалось, а затем фокусировалось либо на рабочую поверхность пироэлектрического измерителя мощности, либо на пироэлектрическая матрицу анализатора профиля пучка.

На *рис. 2а* представлены измеренные с помощью РА-детектора характерные временны́е профили импульса СВЧ–ТГц-излучения лазерной плазмы, генерируемой импульсами излучения среднего ИК-диапазона (λ_0≈3.9 мкм, τ_0≈80 фс) с энергий E_0≈6 мДж в газовой камере, заполненной атмосферным воздухом при трех значениях давления *p*. Для анализа спектра СВЧ–ТГц-излучения осуществляется вейвлет-преобразование временны́х трейсов, регистрируемых с помощью КВП- и РА-детекторов, а также с помощью петлевого зонда.

Для устранения шумов и артефактов, включая шумы и артефакты, связанные с влиянием электрического контура осциллографа, вейвлет-преобразование временны́х трейсов СВЧ–ТГц-сигналов осуществляется с мягким многоуровневым порогом, устанавливаемым для надежного, воспроизводимого определения спектра СВЧ–ТГц-излучения. Выполненный на основе такой процедуры спектральный анализ показывает, что низкочастотное крыло спектра СВЧ–ТГц-излучения в выполненных экспериментах простирается вплоть до нижней

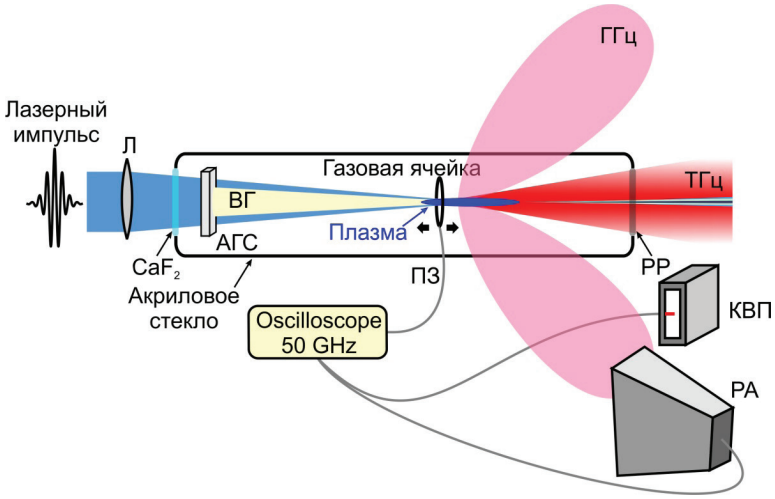


Рис. 1. Схема генерации широкополосного гигагерцевого–терагерцевого суперконтинуума в поле сверхкоротких лазерных импульсов: РА – широкополосная рупорная антенна, КВП – коаксиально-волновой переход, ПЗ – проволочный петлевой зонд, АГС – кристалл для генерации второй гармоники, ВГ – поле второй гармоники, Л – фокусирующая линза, РР – полипропиленовый терагерцевый фильтр.

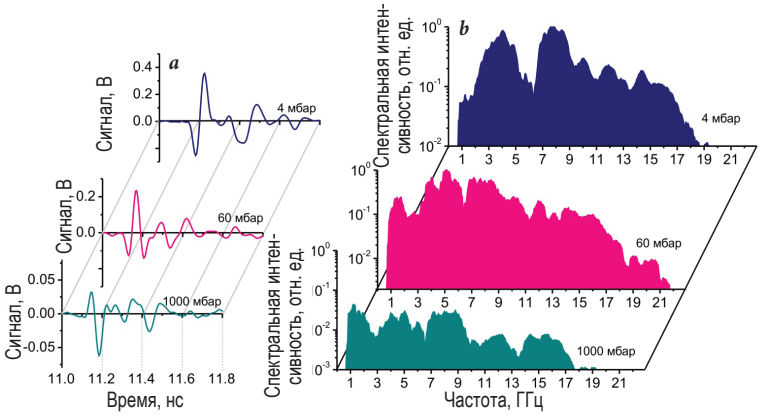


Рис. 2. Временная форма поля (a) и спектры (b) микроволнового излучения плазмы, индуцируемой лазерными импульсами (λ_0≈3.9 мкм, τ_0≈80 фс, E_0≈6 мДж) в газовой камере, заполненной атмосферным воздухом при трех значениях давления p (указаны на рисунке).

границы регистрации используемого в экспериментах КВП-детектора, ν_c≈500 МГц (*рис. 2б, 3а, 3б*). Спектральная ширина излучаемого в этих условиях СВЧ–ТГц-суперконтинуума (*рис. 3б*) значительно превышает ширину спектра низкочастотного вторичного излучения, наблюдаемого в экспериментах, выполняемых с использованием сверхкоротких импульсов ближнего ИК-диапазона, причем как субтераваттного, так и тераваттного уровней пиковой мощности.

На *рис. 3а* приведена карта, представляющая собой сводку спектров СВЧ-излучения плазмы, измеренных в широком диапазоне давлений газа в вакуумной камере (от 1.0 мбар до 1.5 бар) при фиксированных параметрах импульсов лазерного излучения: λ_0≈3.9 мкм, τ_0≈80 фс, E_0≈10 мДж. Как видно из представленных на *рис. 3а* экспериментальных данных, понижение давления газа от ≈1.0–1.5 бар до ≈20 мбар позволяет значительно повысить интенсивность низкочастотного

крыла СВЧ–ТГц-суперконтинуума. Такая тенденция находится в хорошем согласии со свойствами нелинейного отклика плазмы, обусловленного плазменными токами, вызываемыми продольным электрическим полем кильватерной волны E_z. В рамках такой физической картины усиление низкочастотного крыла СВЧ-излучения при понижении давления газа от ≈1.0–1.5 бар до ≈20 мбар связано с уменьшением частоты электронных столкновений в плазме, приводящим к понижению минимальной частоты излучаемых плазмой волн [32, 33]. Уменьшение интенсивности излучения при дальнейшем понижении давления обусловлено падением нелинейности за счет уменьшения плотности участвующих в формировании плазменного тока частиц.

Энергия терагерцевой части суперконтинуума была измерена с помощью набора фильтров низких частот, стоящих перед пироэлектрическим $LiTaO_3$-детектором, имеющим рабочий диапазон от ≈0.05 до ≈30 ТГц. Эти измерения показали, что полная энергия терагерцевой части суперконтинуума в диапазоне от ≈0.05 до ≈30 ТГц составляет порядка 15 мкДж в одном импульсе. По крайней мере, 4% этой энергии, то есть 0.6 мкДж, приходится на частоты ниже 300 ГГц, 10% этой энергии приходится на частотный диапазон от 0.05 до 0.5 ТГц и около 65% этой энергии приходится на частотный диапазон от 0.05 до 5 ТГц. Энергия микроволновой части суперконтинуума оценена исходя из максимальной амплитуды сигнала осциллографа (0.6 В на *рис. 2а*), его внутреннего сопротивления 50 Ом, длительности сигнала около 200 пс, эффективности преобразования коаксиально-волнового перехода 10% и угла раствора конуса микроволнового излучения около 20° и составила около 0.25 мкДж.

Исследование диаграммы направленности СВЧ-излучения производится путем измерения интенсивности СВЧ-сигнала Φ как функции угла θ между направлением распространения и направлением на СВЧ-приемник (КВП- или РА-детектор, *рис. 1*). Получаемая при этом зависимость имеет максимум (*рис. 3с*), особенно ярко выраженный при низких давлениях газа, и с удовлетворительной точностью описывается функцией [34, 35] $\Phi(\theta, \omega) = \sin^2\theta \sin^{-4}(\theta/2)\times \times\sin^2[(\omega/c)L\sin^2(\theta/2)]$, соответствующей фактору фазового согласования черенковского излучения линейным источником с характерным размером L. Такие свойства диаграммы направленности СВЧ-излучения свидетельствуют о его когерентном характере.

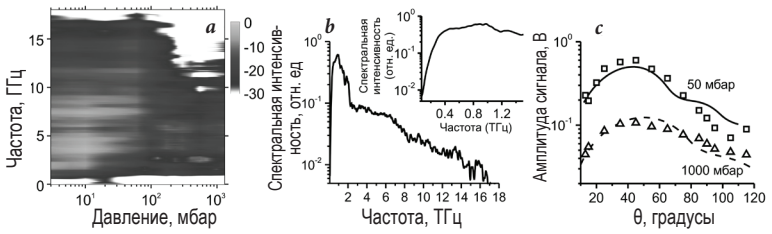


Рис. 3. *a – Зависимость спектров микроволнового излучения плазмы, индуцируемой лазерными импульсами (λ_0≈3.9 мкм, τ_0≈80 фс, E_0≈10 мДж) в газовой камере, заполненной атмосферным воздухом при варьируемом давлении. Значения давления p отложены по оси абсцисс; b – спектр терагерцевой части суперконтинуума из плазмы, индуцируемой импульсами излучения среднего ИК-диапазона (λ_0≈3.9 мкм, τ_0≈80 фс, E_0≈6 мДж) с примесью слабого поля второй гармоники с центральной длиной волны около 1.95 мкм и длительностью импульса около 70 фс в газовой камере, заполненной атмосферным воздухом; c – зависимость амплитуды сигнала микроволнового излучения на коаксиально-волновом переходе с рабочим диапазоном частот от 5 до 15 ГГц от угла θ между осью распространения лазерного импульса и направлением от плазмы к детектору при давлениях воздуха 50 мбар (квадраты) и 1000 мбар (треугольники). Теоретическая аппроксимация этих зависимостей функцией $[\Phi(\theta)]^{1/2}$ показана кривыми.*

Заключение

Таким образом, впервые выполненные экспериментальные исследования показывают, что взаимодействие фемтосекундных сверхкоротких импульсов среднего ИК-диапазона субтераваттной мощности позволяет значительно усилить широкий класс v/c-слабых плазменных нелинейностей, связанных, в первую очередь, с индуцируемыми лазерным полем внутриплазменными токами. На этой основе удается реализовать лазерно-плазменные схемы эффективной генерации когерентного широкополосного электромагнитного излучения ТГц- и СВЧ-диапазонов – ТГц–СВЧ-суперконтинуума в газовых средах.

Лазерные методы удаленной генерации электромагнитного поля с широкой диаграммой направленности востребованы в области дистанционного зондирования и детектирования. Описанная в данных исследованиях лазерно-плазменная система предоставляет новые подходы к решению этих задач, поскольку с ее помощью реализуется компактный плазменный источник интенсивного сверхширокого ТГц–СВЧ–излучения, который может быть создан удаленным (например, наземным) лазерным источником, генерирующим интенсивное СВЧ–ТГц-излучение под большими углами далеко за пределами поперечной плоскости генерации. Тем самым может быть создан мощный инструмент дистанцион-

ного зондирования и обнаружения газовых примесей, микрокапель и аэрозолей в атмосфере и на удаленных поверхностях.

Авторы выражают благодарность руководителю научной группы профессору А.М. Желтикову за координацию работы и неоценимую помощь при провидении исследований. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – проекты №18-29-20031 (экспериментальное исследование микроволнового излучения) и №20-21-00140 (экспериментальное исследование генерации ТГц-излучения). А.А. Воронин выражает благодарность Российскому научному фонду за поддержку в исследованиях в области мощных лазерных импульсов (проект №19-72-10054). Часть работы по генерации ТГц-излучения была выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Литература

1. ***В.Л. Гинзбург***
Распространение электромагнитных волн в плазме, СССР, Москва, Физматгиз, 1960, 552 с.
2. ***N. Blombergen, Y.R. Shen***
Phys. Rev., 1966, **141,** 298. DOI: 10.1103/PhysRev.141.298.
3. ***Н.Г. Басов, В.Ю. Быченков, О.Н. Крохин, М.В. Осипов, А.А. Рупасов, В.П. Силин, Г.В. Склизков, А.Н. Стародуб, В.Т. Тихончук, А.С. Шиканов***
Квантовая электрон., 1979, **6**, 1829.
4. ***G.A. Mourou, T. Tajima, S.V. Bulanov***
Rev. Mod. Phys., 2006, **78**, 309. DOI: 10.1103/RevModPhys.78.309.
5. ***А.М. Желтиков, Н.И. Коротеев***
УФН, 1999, **169**, 385. DOI: 10.3367/UFNr.0169.199904b.0385.
6. ***U. Teubner, P. Gibbon***
Rev. Mod. Phys., 2009, **81,** 445. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.445.
7. ***С.А. Ахманов, С.М. Гладков, Н.И. Коротеев, А.М. Желтиков***
Генерация гармоник оптического излучения при рассеянии электронов на ионах, СССР, Москва, физический факультет МГУ, 1988, Препринт №5.
8. ***R.L. Carman, C.K. Rhodes, R.F. Benjamin***
Phys. Rev. A, 1981, **24,** 2649. DOI: 10.1103/PhysRevA.24.2649.
9. ***T. Brabec, F. Krausz***
Rev. Mod. Phys., 2000, **72,** 545. DOI: 10.1103/RevModPhys.72.545.
10. ***P.B. Corkum, F. Krausz***
Nat. Phys., 2007, **3,** 381. DOI: 10.1038/nphys620.
11. ***С.М. Гладков, Н.И. Коротеев, А.М. Желтиков, А.Б. Федотов***
Письма в ЖТФ, 1988, **14**, 1399.
12. ***A.B. Fedotov, S.M. Gladkov, N.I. Koroteev, A.M. Zheltikov***
J. Opt. Soc. Am. B, 1991, **8**, 363. DOI: 10.1364/JOSAB.8.000363.
13. ***A.B. Fedotov, A.N. Naumov, V.P. Silin, S.A. Uryupin, A.M. Zheltikov, A.P. Tarasevich, D. von der Linde***
Phys. Lett. A, 2000, **271**, 407. DOI: 10.1016/S0375-9601(00)00390-X.
14. ***K.Y. Kim, A.J. Taylor, J.H. Glownia, G. Rodriguez***
Nat. Photonics, 2008, **2,** 605. DOI: 10.1038/nphoton.2008.153.
15. ***D.J. Cook, R.M. Hochstrasser***
Opt. Lett., 2000, **25**, 1210. DOI: 10.1364/OL.25.001210.
16. ***S. Tzortzakis, G. Méchain, G. Patalano, Y.-B. André, B. Prade, M. Franco, A. Mysyrowicz, J.-M. Munier, M. Gheudin, G. Beaudin, P. Encrenaz***
Opt. Lett., 2002, **27,** 1944. DOI: 10.1364/OL.27.001944.
17. ***X. Xie, J. Dai, X.-C. Zhang***
Phys. Rev. Lett., 2006, **96**, 075005. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.075005.
18. ***M.D. Thomson, M. Kreß, T. Löoffler, H.G. Roskos***
Laser Photonics Rev., 2007, **1**, 349. DOI: 10.1002/lpor.200710025.
19. ***T. Balčiūnas, D. Lorenc, M. Ivanov, O. Smirnova, A.M. Zheltikov, D. Dietze, K. Unterrainer, T. Rathje, G.G. Paulus, A. Baltuška, S. Haessler***
Opt. Express, 2015, **23**, 15278. DOI: 10.1364/OE.23.015278.
20. ***D. Jang, R.M. Schwartz, D. Woodbury, J. Griff-McMahon, A.H. Younis, H.M. Milchberg, K.-Y. Kim***
Optica, 2019, **6**, 1338. DOI: 10.1364/OPTICA.6.001338.
21. ***A.D. Koulouklidis, C. Gollner, V. Shumakova, V.Yu. Fedorov, A. Pugžlys, A. Baltuška, S. Tzortzakis***
Nat. Commun., 2020, **11**, 292. DOI: 10.1038/s41467-019-14206-x.
22. ***A.V. Mitrofanov, D.A. Sidorov-Biryukov, M.M. Nazarov, A.A. Voronin, M.V. Rozhko, A.D. Shutov, S.V. Ryabchuk, E.E. Serebryannikov, A.B. Fedotov, A.M. Zheltikov***
Optica, 2020, **7**, 15. DOI: 10.1364/OPTICA.7.000015.
23. ***А.М. Желтиков***
УФН, 2006, **176,** 623. DOI: 10.3367/UFNr.0176.200606d.0623.
24. ***A. Couairon, M. Franco, A. Mysyrowicz, J. Biegert, U. Keller***
Opt. Lett., 2005, **30,** 2657. DOI: 10.1364/OL.30.002657.
25. ***P. Sprangle, J. Peñano, B. Hafizi, C. Kapetanakos***
Phys. Rev. E, 2004, **69,** 066415. DOI: 10.1103/PhysRevE.69.066415.
26. ***I. Thiele, R. Nuter, B. Bousquet, V. Tikhonchuk, S. Skupin, X. Davoine, L. Gremillet, L. Bergé***
Phys. Rev. E, 2016, **94,** 063202. DOI: 10.1103/PhysRevE.94.063202.
27. ***A.V. Mitrofanov, A.A. Voronin, D.A. Sidorov-Biryukov, A. Pugžlys, E.A. Stepanov, G. Andriukaitis, T. Flöry, S. Ališauskas, A.B. Fedotov, A. Baltuška, A.M. Zheltikov***
Sci. Rep., 2015, **5,** 8368. DOI: 10.1038/srep08368.
28. ***A.V. Mitrofanov, A.A. Voronin, D.A. Sidorov-Biryukov, S.I. Mitryukovsky, A.B. Fedotov, E.E. Serebryannikov, D.V. Meshchankin, V. Shumakova, S. Ališauskas, A. Pugžlys, V.Ya. Panchenko, A. Baltuška, A.M. Zheltikov***
Optica, 2016, 3, 299. DOI: 10.1364/OPTICA.3.000299.
29. ***A.V. Mitrofanov, A.A. Voronin, M.V. Rozhko, D.A. Sidorov-Biryukov, A.B. Fedotov, A. Pugžlys, V. Shumakova, S. Ališauskas, A. Baltuška, A.M. Zheltikov***
Optica, 2017, **4**, 1405. DOI: 10.1364/OPTICA.4.001405.
30. ***T.I. Oh, Y.S. You, N. Jhajj, E.W. Rosenthal, H.M. Milchberg, K.Y. Kim***
New J. Phys., 2013, **15,** 075002. DOI: 10.1088/1367-2630/15/7/075002.
31. ***W. Rogowski, W. Steinhaus***
Archiv für Elektrotechnik, 1912, **1**, 141. DOI: 10.1007/BF01656479.
32. ***I. Babushkin, S. Skupin, A. Husakou, C. Köhler, E. Cabrera-Granado, L. Bergé, J. Herrmann***
New J. Phys., 2011, **13**, 123029. DOI: 10.1088/1367-2630/13/12/123029.
33. ***A.A. Voronin, A.M. Zheltikov***
Phys. Rev. A, 2020, **101**, 043813. DOI: 10.1103/PhysRevA.101.043813.
34. ***C. D'Amico, A. Houard, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz, A. Couairon, V.T. Tikhonchuk***
Phys. Rev. Lett., 2007, **98,** 235002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.235002.
35. ***C. D'Amico, A. Houard, S. Akturk, Y. Liu, M. Franco, B. Prade, A. Couairon, V. Tikhonchuk, A. Mysyrowicz***
New J. Phys., 2007, **10,** 013015. DOI: 10.1088/1367-2630/10/1/013015.

English

Generation of a Microwave-to-Terahertz Supercontinuum in the Field of High-Power Femtosecond Mid-Infrared Laser Pulses*

Alexander V. Mitrofanov
Institute on Laser and Information Technologies, RAS, – Branch of FSRC "Crystallography and Photonics", RAS
1 Sviatoozerskay Str., Shatura, Moscow Reg., 140700, Russia
mitralex@inbox.ru

Dmitry A. Sidorov-Biryukov
Lomonosov Moscow State University
1-62 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia
Dima-sidorov@mail.ru

Aleksandr A. Voronin
Lomonosov Moscow State University
1-62 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia
aa.voronin@physics.msu.ru

Mikhail V. Rozhko
Russian Quantum Center
30-1 Bolshoi Blvrd, Skolkovo, Moscow, 143025, Russia
mv.rozhko@physics.msu.ru

Pavel B. Glek
Lomonosov Moscow State University
1-62 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia
glek.pb14@physics.msu.ru

Maxim M. Nazarov
National Research Center «Kurchatov Institute»
1 Kurchatov Sqr., Moscow, 123182, Russia
nazarovmax@mail.ru

Evgeny E. Serebryannikov
Lomonosov Moscow State University
1-62 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia
serebryannikov@gmail.com

Andrey B. Fedotov
Lomonosov Moscow State University
1-62 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia
a.b.fedotov@physics.msu.ru

Abstract

The ratio of the velocity of laser-field-induced motion of electrons induced by tunneling ionization and speed of light is one of the key physical factors determining the efficiency of nonlinear optical processes in plasma media. We show that the use of powerful ultrashort pulses with a central wavelength in the mid-infrared range enhance plasma nonlinearities in air associated primarily with plasma currents induced by a intense laser field. On this basis, it is possible to implement laser-plasma schemes of the efficient generation of coherent broadband microwave and terahertz radiation, *i.e.* microwave–terahertz supercontinuum.

Keywords: nonlinear optics, high-power ultrashort laser pulses, laser-induced plasma, plasma currents, ionization, terahertz and microwave emission.

**The work was financially supported by RFBR (projects 18-29-20031 and 20-21-00140).*

Images & Tables

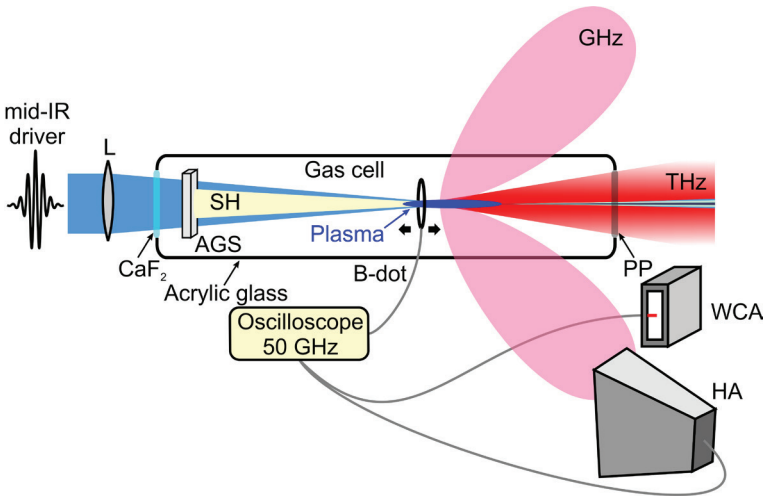


Fig. 1. Generation of the microwave-terahertz supercontinuum in the field of ultrashort laser pulses: HA – broadband horn antenna, WCA – waveguide coaxial adapter, B-dot–wire loop probe, AGS – crystal for the second-harmonic generation, SH – field of the second harmonic, L – focusing lens, and PP – set of THz filters.

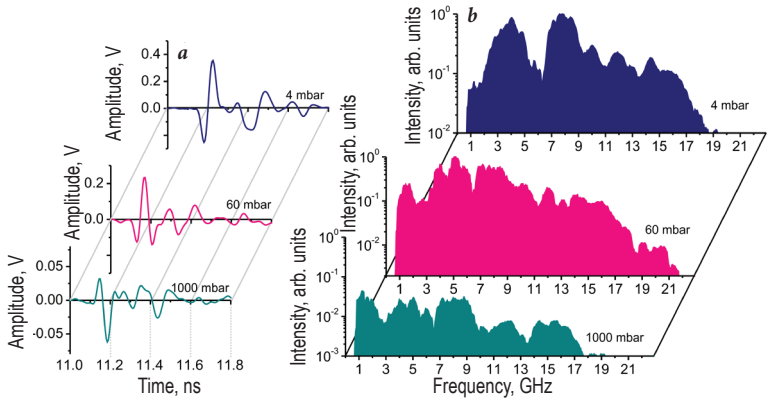


Fig. 2. a – Time traces and b – spectra of microwave radiation from the plasma induced by mid-infrared pulses (λ_0≈3.9 μm, τ_0≈80 fs, E_0≈6 mJ) in a gas chamber filled with atmospheric air at three pressures p indicated in the figure.

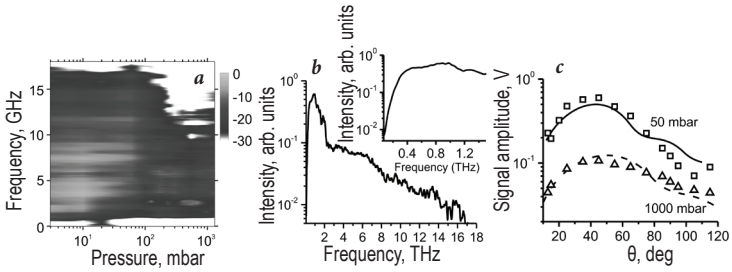


Fig. 3. a – Map of spectra of microwave radiation from the plasma induced by laser pulses (λ_0≈3.9 μm, τ_0≈80 fs, E_0≈10 mJ) in a gas chamber filled with atmospheric air at the pressure p shown on the horizontal axis; b – spectrum of terahertz part of supercontinuum from plasma induced by mid-infrared laser pulses (λ_0≈3.9 μm, τ_0≈80 fs, E_0≈6 mJ) with weak second harmonic (1.95 μm, 70 fs) in gas cell filled with atmospheric air; c – the microwave output measured as a function of θ: (symbols) experimental results and (lines) their best fit with the phase-matching function $[\Phi(\theta)]^{1/2}$.

References

1. ***V.L. Ginzburg***
Propagation of Electromagnetic Waves in Plasma [Rasprostranenie elektromagnitnykh voln v plazme], USSR, Moscow, Fizmatgiz Publ., 1960, 552 pp. (in Russian).
2. ***N. Blombergen, Y.R. Shen***
Phys. Rev., 1966, **141,** 298. DOI: 10.1103/PhysRev.141.298.
3. ***N.G. Basov, V.Yu. Bychenkov, O.N. Krokhin, M.V. Osipov, A.A. Rupasov, V.P. Silin, G.V. Sklizkov, A.N. Starodub, V.T. Tikhonchuk, A.S. Shikanov***
Sov. J. Quantum Electron., 1979, **9,** 1081.
DOI: 10.1070/QE1979v009n09ABEH009430.
4. ***G.A. Mourou, T. Tajima, S.V. Bulanov***
Rev. Mod. Phys., 2006, **78**, 309. DOI: 10.1103/RevModPhys.78.309.
5. ***A.M. Zheltikov, N.I. Koroteev***
Physics-Uspekhi, 1999, **42,** 321.
DOI: 10.1070/PU1999v042n04ABEH000561.
6. ***U. Teubner, P. Gibbon***
Rev. Mod. Phys., 2009, **81,** 445. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.445.
7. ***A. Akhmanov, S.M. Gladkov, N.I. Koroteev, A.M. Zheltikov***
Generation of Optical Radiation Harmonics in the Scattering of Electrons by Ions [Generatsiya garmonik opticheskogo udara pri rasseyanii elektronov na ionakh], USSR, Moscow, Phys. Dep., MSU Publ., 1988, Preprint No. 5 (in Russian).
8. ***R.L. Carman, C.K. Rhodes, R.F. Benjamin***
Phys. Rev. A, 1981, **24,** 2649. DOI: 10.1103/PhysRevA.24.2649.
9. ***T. Brabec, F. Krausz***
Rev. Mod. Phys., 2000, **72,** 545. DOI: 10.1103/RevModPhys.72.545.
10. ***P.B. Corkum, F. Krausz***
Nat. Phys., 2007, **3,** 381. DOI: 10.1038/nphys620.
11. ***S.M. Gladkov, N.I. Koroteev, A.M. Zheltikov, A.B. Fedotov***
Sov. Tech. Phys. Lett., 1988, **19,** 610.
12. ***A.B. Fedotov, S.M. Gladkov, N.I. Koroteev, A.M. Zheltikov***
J. Opt. Soc. Am. B, 1991, **8**, 363. DOI: 10.1364/JOSAB.8.000363.
13. ***A.B. Fedotov, A.N. Naumov, V.P. Silin, S.A. Uryupin, A.M. Zheltikov, A.P. Tarasevich, D. von der Linde***
Phys. Lett. A, 2000, **271**, 407. DOI: 10.1016/S0375-9601(00)00390-X.
14. ***K.Y. Kim, A.J. Taylor, J.H. Glownia, G. Rodriguez***
Nat. Photonics, 2008, **2,** 605. DOI: 10.1038/nphoton.2008.153.
15. ***D.J. Cook, R.M. Hochstrasser***
Opt. Lett., 2000, **25**, 1210. DOI: 10.1364/OL.25.001210.
16. ***S. Tzortzakis, G. Méchain, G. Patalano, Y.-B. André, B. Prade, M. Franco, A. Mysyrowicz, J.-M. Munier, M. Gheudin, G. Beaudin, P. Encrenaz***
Opt. Lett., 2002, **27,** 1944. DOI: 10.1364/OL.27.001944.
17. ***X. Xie, J. Dai, X.-C. Zhang***
Phys. Rev. Lett., 2006, **96**, 075005.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.075005.
18. ***M.D. Thomson, M. Kreβ, T. Lëoffler, H.G. Roskos***
Laser Photonics Rev., 2007, **1**, 349. DOI: 10.1002/lpor.200710025.
19. ***T. Balčiūnas, D. Lorenc, M. Ivanov, O. Smirnova, A.M. Zheltikov, D. Dietze, K. Unterrainer, T. Rathje, G.G. Paulus, A. Baltuška, S. Haessler***
Opt. Express, 2015, **23**, 15278. DOI: 10.1364/OE.23.015278.
20. ***D. Jang, R.M. Schwartz, D. Woodbury, J. Griff-McMahon, A.H. Younis, H.M. Milchberg, K.-Y. Kim***
Optica, 2019, **6**, 1338. DOI: 10.1364/OPTICA.6.001338.
21. ***A.D. Koulouklidis, C. Gollner, V. Shumakova, V.Yu. Fedorov, A. Pugžlys, A. Baltuška, S. Tzortzakis***
Nat. Commun., 2020, **11**, 292. DOI: 10.1038/s41467-019-14206-x.
22. ***A.V. Mitrofanov, D.A. Sidorov-Biryukov, M.M. Nazarov, A.A. Voronin, M.V. Rozhko, A.D. Shutov, S.V. Ryabchuk, E.E. Serebryannikov, A.B. Fedotov, A.M. Zheltikov***
Optica, 2020, **7**, 15. DOI: 10.1364/OPTICA.7.000015.
23. ***A.M. Zheltikov***
Physics-Uspekhi, 2006, **176**, 623.
DOI: 10.1070/PU2006v049n06ABEH005975.
24. ***A. Couairon, M. Franco, A. Mysyrowicz, J. Biegert, U. Keller***
Opt. Lett., 2005, **30,** 2657. DOI: 10.1364/OL.30.002657.
25. ***P. Sprangle, J. Peñano, B. Hafizi, C. Kapetanakos***
Phys. Rev. E, 2004, **69,** 066415. DOI: 10.1103/PhysRevE.69.066415.
26. ***I. Thiele, R. Nuter, B. Bousquet, V. Tikhonchuk, S. Skupin, X. Davoine, L. Gremillet, L. Bergé***
Phys. Rev. E, 2016, **94,** 063202. DOI: 10.1103/PhysRevE.94.063202.
27. ***A.V. Mitrofanov, A.A. Voronin, D.A. Sidorov-Biryukov, A. Pugžlys, E.A. Stepanov, G. Andriukaitis, T. Flöry, S. Ališauskas, A.B. Fedotov, A. Baltuška, A.M. Zheltikov***
Sci. Rep., 2015, **5,** 8368. DOI: 10.1038/srep08368.
28. ***A.V. Mitrofanov, A.A. Voronin, D.A. Sidorov-Biryukov, S.I. Mitryukovsky, A.B. Fedotov, E.E. Serebryannikov, D.V. Meshchankin, V. Shumakova, S. Ališauskas, A. Pugžlys, V.Ya. Panchenko, A. Baltuška, A.M. Zheltikov***
*Optica, 2016, **3**, 299. DOI: 10.1364/OPTICA.3.000299.*
29. ***A.V. Mitrofanov, A.A. Voronin, M.V. Rozhko, D.A. Sidorov-Biryukov, A.B. Fedotov, A. Pugžlys, V. Shumakova, S. Ališauskas, A. Baltuška, A.M. Zheltikov***
Optica, 2017, **4**, 1405. DOI: 10.1364/OPTICA.4.001405.
30. ***T.I. Oh, Y.S. You, N. Jhajj, E.W. Rosenthal, H.M. Milchberg, K.Y. Kim***
New J. Phys., 2013, **15,** 075002.
DOI: 10.1088/1367-2630/15/7/075002.
31. ***W. Rogowski, W. Steinhaus***
Archiv für Elektrotechnik, 1912, **1**, 141. DOI: 10.1007/BF01656479.
32. ***I. Babushkin, S. Skupin, A. Husakou, C. Köhler, E. Cabrera-Granado, L. Bergé, J. Herrmann***
New J. Phys., 2011, **13**, 123029.
DOI: 10.1088/1367-2630/13/12/123029.
33. ***A.A. Voronin, A.M. Zheltikov***
Phys. Rev. A, 2020, **101**, 043813. DOI: 10.1103/PhysRevA.101.043813.
34. ***C. D'Amico, A. Houard, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz, A. Couairon, V.T. Tikhonchuk***
Phys. Rev. Lett., 2007, **98,** 235002.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.235002.
35. ***C. D'Amico, A. Houard, S. Akturk, Y. Liu, M. Franco, B. Prade, A. Couairon, V. Tikhonchuk, A. Mysyrowicz***
New J. Phys., 2007, **10,** 013015.
DOI: 10.1088/1367-2630/10/1/013015.

Подписано в печать 29.05.2023. Формат 60 х 90 1/8.
Печ. л. 19,5. Тираж 300 экз.

Отпечатано в ООО «Полиграфическая компания «ЭксПресс»
603104, Н. Новгород, ул. Медицинская, д. 26, помещение 1
+7 (831) 278-61-61
print@e-xpress.ru