

На правах рукописи
УДК 535.3

Цветков Михаил Юрьевич

**НАНОКОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ
КАК ФОТОННЫЕ СРЕДЫ**

Специальность 05.27.03 – Квантовая электроника

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Шатура – 2008 г.

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук «Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН» и ОАО «Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш» (Москва).

Научные руководители:

доктор физико-математических наук
профессор Самойлович М.И.
кандидат физико-математических наук
Соколов В.И.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
профессор Баграташвили В.Н.
доктор физико-математических наук
профессор Горелик В.С.

Ведущая организация:

РНИЦ «Курчатовский институт»

Защита состоится «26» июня 2008 г. в 14³⁰ на заседании Диссертационного совета Д 002.126.01 в Институте проблем лазерных и информационных технологий РАН (140700 г.Шатура Московской области, ул. Святоозерская, д.1).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПЛИТ РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2008 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

кандидат физ.-мат. наук, ст. н. сотр.

Дубров В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Применение электроники в системах связи, хранения и обработки информации коренным образом изменило окружающий мир. Однако уже в 60-х годах XX века встал вопрос о том, что физическая природа мира накладывает ограничения на размеры электронных приборов, и, следовательно, определяет физические ограничения на технологии обработки информации. Это определило необходимость поиска альтернативных решений, которые обеспечили бы более плотную и более быструю информационную связь между логическими элементами. К технологиям, способным существенно увеличить обрабатываемую мощность компьютеров, следует отнести молекулярные, атомные и биологические технологии, трехмерную схемотехнику, оптические технологии.

Возможности использования света в обработке информации практически безграничны. Однако для того, чтобы использовать подобные уникальные возможности, требуется разработка технологий создания устройств генерации, детектирования оптических сигналов, а также оптических логических элементов, управляемых светом. Сегодня подобные исследования и разработки переходят в сферу нанофотоники, где, например, такие физические объекты как материалы с фотонной запрещенной зоной (фотонные кристаллы), функционируют в области размеров, сравнимых и даже меньше длины световой волны.

Одними из наиболее перспективных технологий формирования подобных сред представляются направления, основанные на использовании механизмов самоорганизации, аналогичных действующим в биологических системах. Оказалось, что природа уже создала материал с фотонно-кристаллическими свойствами, основанный на указанных принципах – благородный опал. В результате длительных исследований и экспериментов, проводимых в различных лабораториях мира, разработаны различные методы получения данного минерала. На сегодняшний день технология получения опаловых матриц с размерами "монокристалльных" (а именно, регулярных высокоупорядоченных упаковок) областей до нескольких десятых долей кубического сантиметра наиболее полно разработана для диоксида кремния (SiO_2). Именно на такой основе впервые были получены действительно трехмерные наноконкомпозиты с характерной наномасштабной структурой. Подобные структуры обеспечивают материалам фотонные свойства и сформировали целую ветвь исследований в области опаловых фотонных кристаллов.

Во всем мире активно ведутся работы в этой стремительно развивающейся области. Число публикаций по методам получения и исследованию свойств фотонных кристаллов и, в частности, формируемых на основе опаловых матриц растет экспоненциально. Технология изготовления искусственных ювелирных

опалов была разработана и в лаборатории профессора М.И.Самойловича во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья, в Александрове Владимирской области. На данной базе в ОАО «ЦНИТИ «Техномаш» были продолжены (и продолжаются в настоящее время) работы по созданию и исследованию опаловых матриц и опаловых нанокомпозитов для использования их в качестве фотонных, и не только фотонных, сред. В Институте проблем лазерных и информационных технологий РАН исследования опаловых матриц и опаловых нанокомпозитов развиваются с целью создания принципиально новой компонентной базы для интегральных фотонных цепей.

Цель работы

Целью настоящей работы являлась разработка и исследование перспективного для нанофотоники класса материалов, формируемых введением оптически активных элементов в межсферическое пространство опаловых матриц (решетчатых упаковок наносфер SiO_2). Ожидается, что подобные нанокомпозиты позволят создавать оптические среды с перспективными характеристиками и функциональностью и откроют возможности для разработки новых поколений элементной базы микро- и оптоэлектроники.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

- Разработать процессы формирования фотонных нанокомпозитов с использованием различных технологий введения активных элементов в межсферическое пространство опаловых матриц.
- Провести всесторонние исследования влияния различных параметров (материальных, технологических и т.п.) на характеристики формируемых материалов; провести исследования фотолюминесценции полученных фотонных нанокомпозитов. На этой основе решить проблему оптимизации характеристик опаловых нанокомпозитов для последующего использования их для разработки источников и усилителей оптического излучения.
- Провести анализ путей возможного использования созданных материалов для разработки перспективной элементной базы микрооптики, волоконной и интегральной оптики.

Научная новизна

1. Проведены исследования влияния материальных и технологических параметров на структуру и характеристики нанокомпозитов на основе опаловых матриц.
2. На основе полученных данных разработаны технологии формирования фотонных материалов, создаваемых введением редкоземельных элементов в опаловые матрицы методом пропитки и золь-гель методом.

3. Проведены исследования фотолюминесценции полученных нанокомпозитов на основе опаловых матриц.
4. Проведена оптимизация параметров редкоземельных нанокомпозитов на основе опаловых матриц с целью использования их в качестве источников и усилителей оптического излучения.
5. Предложены варианты использования созданных фотонных материалов при разработке перспективной элементной базы микро- и оптоэлектроники.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается систематическим характером проведенных исследований и разработок; использованием современных технологических и экспериментальных методов исследования; непротиворечивостью полученных экспериментальных результатов и их согласованностью с результатами других исследователей; созданием на основе разработанных опаловых нанокомпозитов прототипов новых фотонных компонентов.

На защиту выносятся

1. Физические и технологические основы создания на основе опаловых матриц оптических сред, в которых имеет место существенное изменение процессов взаимодействия оптического излучения со средой, в первую очередь за счет усиления локальных электромагнитных полей и многократного рассеяния света.
2. Перспективный для нанофотоники класс материалов – нанокомпозиты, формируемые введением в опаловые матрицы различными методами различных редкоземельных элементов. Для создания нанокомпозитов применялись химические методы: метод пропитки и золь-гель метод. В качестве активных сред использовались несколько редкоземельных элементов: эрбий, иттербий, неодим.
3. Исследования строения и свойств разработанных нанокомпозитов с целью оптимизации их оптических параметров как источников оптического излучения. Исследовано влияние введения Yb в качестве сенсibilизатора для Er на оптические свойства нанокомпозитов. Показано, что в Er–Yb опаловых нанокомпозитах наблюдается конверсия излучения фотолюминесценции в видимую область спектра.
4. Возможные пути создания на основе разработанных опаловых материалов новых типов фотонных компонентов для микрооптики, волоконной и интегральной оптики; экспериментально продемонстрированы прототипы подобных компонентов: структуры с квази-3D фотонной запрещенной зоной и лазеры на рассеивающих средах.

Практическая ценность работы

1. Разработаны физико - химические методы формирования опаловых нанокомпозитов введением активных оптических сред в межсферическое пространство опаловых матриц. Полученные данные позволили решить задачу создания перспективного для нанофотоники класса материалов на основе опаловых матриц, в которых существенно изменяются процессы взаимодействия оптического излучения с веществом.
2. Рассмотрены и экспериментально продемонстрированы возможные подходы по созданию на основе разработанных нанокомпозитов новых типов фотонных компонентов для микрооптики, волоконной и интегральной оптики.

Представленные в диссертации исследования выполнены по планам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ ОАО ЦНИТИ "Техномаш" в соответствии с федеральной целевой программой "Национальная технологическая база" по темам: ОКР "ФОТОН-А" "Разработка технологий промышленного производства поликристаллических алмазных пленок и создание на их основе многослойных и 3-х мерных структур для устройств связи, отображения и обработки информации" (2002 – 2004 годы) и НИОКР "НАНОМАГНИТ" "Разработка технологии и специального технологического оборудования для получения активных фотонных кристаллов на основе кубических упаковок наносфер диоксида кремния с заполнением межсферического пространства фотовольтаическими и магнитными материалами для применения в устройствах 3D фотоники и наноэлектроники" (2003 – 2005 годы) и другим.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах Кафедры оптики и спектроскопии МГУ им. М.В.Ломоносова, Отделения перспективных лазерных технологий Института проблем лазерных и информационных технологий РАН; I и II Международных симпозиумах "Nano and Giga Challenges in Microelectronics" (Москва, 2002; Краков, Польша, 2004); Международных конференциях "Физика, химия и применение наноструктур" (Минск, 2003, 2005); Школе-семинаре "Материалы, оборудование и технологии наноэлектроники и микрофотоники" (Улан-Удэ, 2003); I и II Межрегиональных семинарах "Нанотехнологии и фотонные кристаллы" (Йошкар-Ола, 2003; Калуга, 2004); IX – XII Международных научно-технических конференциях "Высокие технологии в промышленности России (материалы и устройства электронной техники)" (Москва, 2003, 2004, 2005, 2006); Международной конференции "Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings" (Москва, 2004); Международной конференции "Photonics Europe" (Страсбург, Франция, 2004); Конференции Европейского керамического общества "Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites" (Санкт-Петербург, 2004); Международной конференции "Coherent and Nonlinear Optics" и "Lasers, Applications, and

Technologies (ICONO/LAT 2005)” (Санкт-Петербург, 2005); II Международной конференции " Advanced Optoelectronics and Lasers " (Ялта, Украина, 2005), IX Международной конференции "Laser and Laser-Information Technologies: Fundamental Problems and Applications" и V Международном симпозиуме "Laser Technologies and Lasers" (ILLA/LTL'2006) (Smolyan, Bulgaria, 2006), XII Международной научной конференции "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных и нано-технологиях" (Звенигород, 2008).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 40 статьях в отечественных и зарубежных изданиях, материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 180 наименований и приложений. Приложения включают 2 комплекта технологической документации процессов формирования опаловых нанокompозитов. Работа содержит 119 страниц текста, включающих 3 таблицы и 38 рисунков.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, которые были выполнены автором лично и в соавторстве. Все результаты, составляющие научную новизну диссертации и выносимые на защиту, получены автором лично или при его определяющем участии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность разработки и исследования опаловых матриц и нанокompозитов на их основе как перспективных фотонных сред, рассматриваются возможности применения подобных фотонных структур для решения задач обработки все более возрастающих объемов информации. Формулируется цель работы и задачи, решаемые для достижения поставленной цели, перечислены научные результаты, выносимые на защиту, показаны научная новизна исследования и его практическая ценность.

В первой главе представлен обзор имеющихся на настоящее время публикаций по технологии, структуре и характеристикам опаловых матриц и опаловых нанокompозитов. Рассматриваются различные подходы при анализе опаловых структур в качестве перспективных фотонных сред.

Опаловые матрицы (рис.1) представляют собой близкие по диаметру наносферы SiO_2 , размеры которых в различных образцах могут варьироваться от 200 до 400 нм, упакованные, как правило, в плотную гранецентрированную кубическую решетку. При этом регулярная упаковка наносфер SiO_2 формирует трехмерную дифракционную решетку в оптическом диапазоне спектра и может быть охарактеризована как "оптический" или "фотонный" кристалл. Подобные упаковки содержат систему сообщающихся пор (межсферических пустот), которые занимают примерно четверть объема матрицы и могут быть частично или полностью заполнены различными материалами.

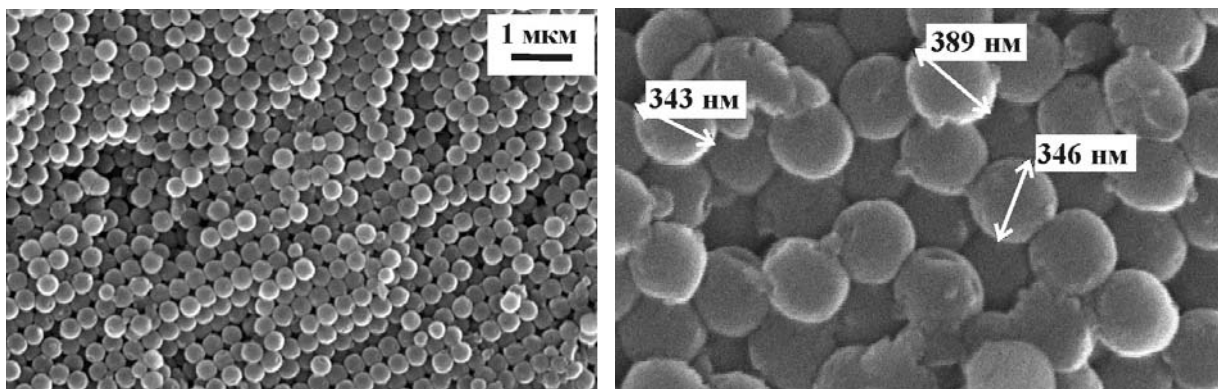


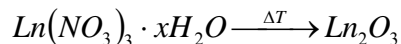
Рис.1. Электронно-микроскопические снимки опаловой матрицы.

В настоящее время рассматриваются различные варианты применения опаловых нанокомпозитов для разработки новых типов оптических элементов. Несмотря на то, что в опаловых матрицах не формируется полная фотонная запрещенная зона (ФЗЗ), введением различных материалов можно получить ***нанокомпозиты с усилительными, нелинейными и/или сенсорными свойствами.***

Во второй главе представлены разработанные в процессе проведения настоящей работы технологические процессы формирования опаловых нанокомпозитов за счет введения в опаловые матрицы наиболее интересных для средств оптической обработки информации редкоземельных элементов (эрбий, иттербий, неодим), реализованные различными технологическими методами

Одним из наиболее простых и широко применяемых способов введения различных химических элементов (и соединений) в опаловые матрицы является метод пропитки. Он получил широкое распространение и хорошо отработан при изготовлении легированных различными редкоземельными элементами оптических волокон. Метод основан на пропитке опаловой матрицы веществом-прекурсором с определенным химическим составом с последующей термообработкой, в процессе которой в межсферических пустотах опаловой матрицы формируется соответствующая химическая среда.

Вещества-прекурсоры должны обладать хорошей растворимостью в воде и переходить в оксиды при умеренных температурах термообработки. В качестве таких прекурсоров можно использовать растворимые соли металлов. В нашем случае применялись нитраты редких земель. Ход разложения нитратов можно представить следующей общей схемой (Ln – лантаноиды):



В процессе пропитки водные растворы солей за счет капиллярного эффекта заполняют поры опаловой матрицы. Затем проводится термообработка, в процессе которой происходит частичное термическое разложение нитратогрупп и полностью удаляется несвязанная вода. В нашем случае термообработка проводилась в течение 1 часа в атмосфере окружающего воздуха при температуре 500°C . Данная процедура повторялась многократно с постепенным заполнением межсферического пространства опаловой матрицы оксидами редкоземельных элементов. Количество пропиток варьировалось в различных экспериментах до 30 и более.

Методами электронной микроскопии было проведено исследование степени заполнения пор опаловой матрицы редкоземельными элементами (рис.2). На первом этапе на поверхности наносфер диоксида кремния формируется тонкая пленка (толщиной до 10 нм) оксидов редкоземельных элементов. Далее оксиды начинают постепенно заполнять межсферическое пространство опаловой матрицы в виде кластеров.

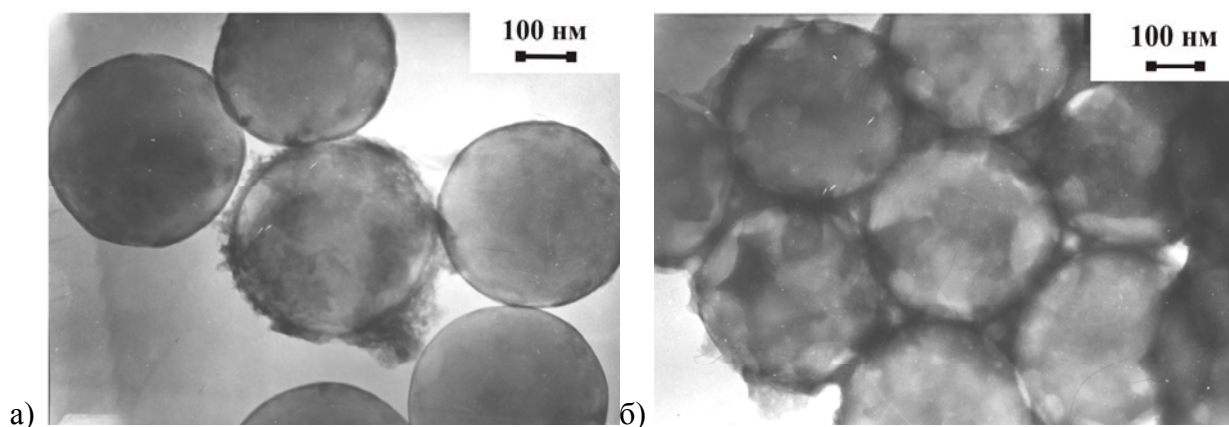


Рис.2. Электронно-микроскопические изображения опаловых матриц при малой (а) и большой (б) степени введения редкоземельных элементов в межсферические поры.

Окончательный отжиг образцов проводился при температурах от 700 до 1000°C в атмосфере окружающего воздуха в течение 1 часа. Нижний предел этого диапазона связан с необходимостью полного удаления гидроксильных групп и формирования оксидов редкоземельных элементов и определяется появлением фотолюминесценции. Верхний предел определялся возможностями имеющейся аппаратуры (печь отжига СНОЛ). Следует заметить, что при этих температурах ($\sim 1000^\circ\text{C}$) еще не наблюдается начала процессов “слипания” наносфер опаловой

матрицы и изменения структуры нанокompозитов (контроль проводился с использованием электронной микроскопии).

Процесс получения опаловых матриц представляет собой разновидность золь-гель процесса. Поэтому естественно встает вопрос о возможности введения редкоземельных элементов в процессе формирования опаловых матриц. К сожалению, такой процесс реализовать не удастся, что обусловлено рядом причин.

Коллоидные SiO_2 частицы могут быть сформированы реакциями катализа либо в кислотной, либо в щелочной (Stöber) среде. Реакция катализа в щелочной среде с использованием аммиака, этанола, воды и тетраэтоксисилана (ТЭОС) может быть проведена с получением сферических SiO_2 частиц с малой полидисперсностью размеров наносфер. Однако, введение редкоземельных ионов путем растворения солей редкоземельных элементов в этаноле невозможно в реакции катализа в щелочной среде, поскольку редкоземельные ионы немедленно формируют нерастворимые гидроксиды редкоземельных элементов. В то же время, при синтезе коллоидных наносфер диоксида кремния в кислотной среде имеет место существенная полидисперсность размеров, что не позволяет сформировать упорядоченные упаковки таких наносфер. Исходя из этого, в настоящей работе для доращивания монодисперсных наносфер, сформированных в щелочной среде, использован процесс получения легированного редкоземельными элементами SiO_2 из золь-гель раствора, проводимый в кислотной среде, содержащей ТЭОС, уксусную кислоту и воду. Технологические процедуры и условия при золь-гель процессе во многом повторяли технологии, использовавшиеся при пропитке.

Ионы редкоземельных элементов вводились также в планарные структуры на основе опаловых матриц с использованием метода пропитки и золь-гель метода. Были изготовлены различные серии образцов, отличающиеся как по толщине пленок, так и по концентрации заполнения.

В третьей главе представлены результаты исследования фотолюминесценции нанокompозитов, формируемых введением в опаловые матрицы различных редкоземельных элементов (Er, Yb, Nd). Рассматриваются проблемы оптимизации их характеристик в плане разработки новых типов источников оптического излучения.

Ионы эрбия в опаловых матрицах (метод пропитки)

На сегодняшний день эрбий является основной средой для создания лазеров и усилителей в коммуникационно наиболее интересном 3-м окне прозрачности. Ионы Er^{3+} формируют трехуровневую систему и обеспечивают генерацию на переходе $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в районе 1,5 мкм.

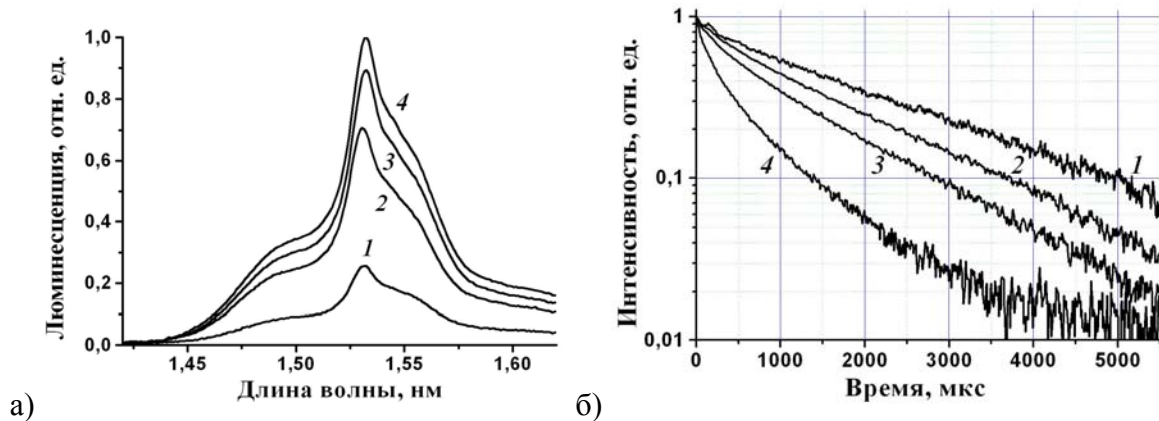


Рис.3. Интенсивность (а) и кинетика люминесценции (б) ионов эрбия в опаловой матрице в зависимости от их концентрации при накачке полупроводниковым лазером с длиной волны излучения 980 нм (концентрация Er^{3+} : 1 – 0,5%, 2 – 1,5%, 3 – 2%, 4 – 4%).

Параметры люминесценции редкоземельных элементов существенно зависят от концентрации активных ионов и матрицы, в которой они находятся (рис.3). Исходя из технологических условий, в нашем случае в качестве матрицы, формирующей ближайшее окружение ионов Er^{3+} , оказалось удобным использовать оксид лантана. Ионы La не имеют электронов на 4f оболочке и не оказывают влияния на происходящие оптические процессы. В то же время, система Er – La может быть сформирована в едином технологическом процессе (из соответствующих нитратов). Проведено исследование интенсивности и кинетики люминесценции для данной системы. Очевидно, что, несмотря на то, что с повышением концентрации интенсивность люминесценции растет, при превышении концентрации 2% начинается тушение люминесценции, что приводит к снижению времени жизни возбужденного состояния.

Er – Yb опаловые нанокмозиты

При создании компактных фотонных приборов (микролазеров и микроусилителей) существенной является проблема эффективного использования энергии накачки и получения генерации (заданного усиления) в минимальных объемах активной среды. В частности, для эрбиевых систем для данной цели предлагается использование различного типа сенсбилизаторов, из которых наиболее широко используемым является иттербий.

В межсферическом пространстве опаловой матрицы была сформирована активная среда, содержащая ионы эрбия и иттербия. Для исследования системы Er–Yb в качестве источника накачки использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 960 нм. Данная длина волны соответствует “хвосту” линии поглощения эрбия с центром 980 нм. Поскольку, данная линия поглощения для эрбия узкая, а иттербий имеет в этом случае широкую линию поглощения, спонтанное излучение ионов эрбия имеет место не за счет непосредственной

накачки, а в условиях первоначального возбуждения ионов иттербия с последующей передачей возбуждения эрбию через процесс кросс-релаксации. Продемонстрированы увеличение интенсивности и изменения спектров фотолюминесценции указанного нанокompозита по мере возрастания числа пропиток

Учитывая возможный эффект концентрационного тушения люминесценции, была исследована люминесценция в тройной системе Er–Yb–La. Концентрация ионов эрбия здесь была выбрана близкой к оптимальной и составляла 2%. Показаны соотношения интенсивностей люминесценции при изменении относительного содержания ионов иттербия и лантана, а также соответствующие временные соотношения. Оптимальные параметры люминесценции получены при концентрации иттербия 4%.

Существенное влияние на люминесценцию нанокompозитов оказывает температура отжига активной среды, что связано с удалением по мере отжига гидроксильных групп, которые оказывают влияние на тушение люминесценции. На рисунке 4 показано увеличение интенсивности люминесценции по мере увеличения температуры отжига, а также соответствующая кинетика люминесценции. Отжиг проводился в течение 1 часа в атмосфере окружающей среды.

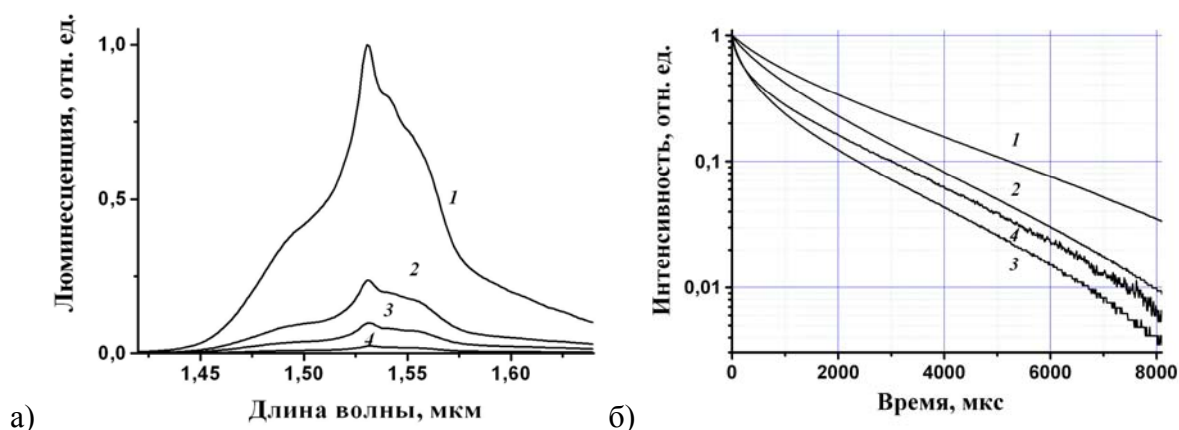


Рис.4. Интенсивность (а) и кинетика люминесценции (б)

Er – Yb опаловых нанокompозитов при различных температурах отжига
(1 – 1000°C, 2 – 900°C, 3 – 800°C, 4 – 700°C).

Преобразование ИК излучения в видимое

Существенным моментом, осложняющим создание лазерных систем на основе ионов эрбия и иттербия, являются нелинейные процессы, сопровождающие усиление в подобных системах при высоких концентрациях активной среды и/или высоких уровнях накачки: взаимодействие активных ионов с преобразованием частоты вверх и поглощение из возбужденного состояния.

Результатом данных процессов является преобразование ИК излучения в видимое. В нашем случае, для Er–Yb опаловых нанокompозитов, когда

интенсивность процессов взаимодействия оптического излучения с активной средой существенно возрастает, наблюдалось эффективное преобразование излучения в видимую область спектра. При накачке мощным полупроводниковым лазером (мощность накачки ~ 8 Вт) наблюдалась люминесценция в зеленой, красной и желтой областях спектра (рис.5).

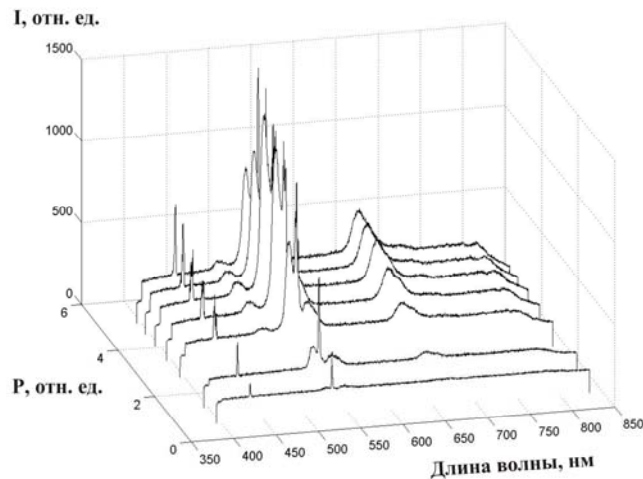


Рис.5. Люминесценция $\text{Er} - \text{Yb}$ опалового нанокompозита в видимой области спектра при возбуждении излучением с длиной волны 980 нм.

Необходимо заметить, что данные процессы являются паразитными для генерации и усиления в ИК области спектра и обязательно должны учитываться при создании компактных фотонных приборов. В то же время, для некоторых применений (в частности, при создании визуализаторов ИК излучения) существует проблема преобразования ИК излучения в видимое и она может быть эффективно решена с использованием опаловых нанокompозитов.

В четвертой главе рассматриваются возможности использования опаловых матриц и опаловых нанокompозитов для разработки перспективной компонентной базы микрооптики, интегральной и волоконной оптики. На основе экспериментальных и теоретических данных (в том числе, полученных в диссертации) предлагаются конкретные решения и возможные пути продолжения (и расширения) работ по формированию компонентной базы оптики на основе опаловых фотонных сред.

Анализ показывает, что вне полной фотонной запрещенной зоны имеется возможность формирования на базе опаловых матриц нанокompозитов с усилительными, нелинейными и/или сенсорными свойствами. Требования на «идеальность» для подобных структур существенно снижены и вполне реализуемы при современном состоянии технологии, а разработанные к настоящему времени методы легирования опаловых матриц различными химическими элементами, а также формирования инверсных опалов, открывают пути к созданию разнообразных фотонных компонентов.

И если характеристики “классических” оптических материалов определяются средой, формирующей объем материала, то в случае, когда размеры неоднородностей среды сопоставимы или менее длины волны оптического излучения, определяющими становятся процессы, происходящие на границе раздела компонентов среды. При переходе к фотонным системам характеристики среды претерпевают изменения, значительно возрастает эффективность взаимодействия оптического излучения с веществом, появляются новые оптические эффекты. При этом наиболее существенными представляются две группы процессов:

1. Усиление локальных электромагнитных полей, которые формируются на границе раздела компонентов нанокompозитной среды и определяются их размерами, формой и степенью упорядоченности.
2. Многократное рассеяние света в нанокompозитной среде, которое определяется плотностью и упорядоченностью рассеивателей (т.е. опять-таки границ раздела компонентов среды) и приводит к различным типам локализации света и модификации спонтанного и вынужденного излучения (random lasers) в подобных нанокompозитах.

Структуры на основе опаловых матриц с квази-3D фотонной запрещенной зоной

Известно, что для формирования полной фотонной запрещенной зоны (реализующей запрет распространения излучения в полном телесном угле) в средах на основе опаловых матриц необходимо обеспечить достаточно высокий контраст показателя преломления в нанокompозите, превышающий 2.8. В опаловых матрицах (в исходном состоянии) контраст показателя преломления SiO_2 – воздух не превышает 1.45. Поэтому, полная фотонная запрещенная зона в подобных структурах формируется только в пределах 8% полного телесного угла дифракции.

Данная ситуация позволяет рассмотреть возможность создания на основе опаловых матриц различных оптических компонентов для волноводных систем. Подобный подход определяется тем, что на настоящее время не существует технологий и материалов (например, кремниевых), с использованием которых можно было бы решить все задачи обработки информации в волоконной и интегральной оптике. Соответственно, выдвигается и активно развивается концепция создания "интегральных фотонных цепей".

Основной передающей средой в фотонике являются оптические волокна, как многомодовые, так и одномодовые, в зависимости от решаемых задач. Увеличение потоков передаваемой информации и усложнение архитектуры коммуникационных сетей выдвигают настоятельную потребность постепенного перехода к обработке указанных громадных объемов информации оптическими методами. Данные задачи предполагается решать с использованием различного

типа оптических волноводов с включением в их состав разнообразных активных элементов. И в качестве таких элементов могут использоваться опаловые матрицы и формируемые на их основе наноконпозиты. При размещении опаловой структуры в разрыве или торце волноводной линии формируется система с "квази-3D" фотонной запрещенной зоной.

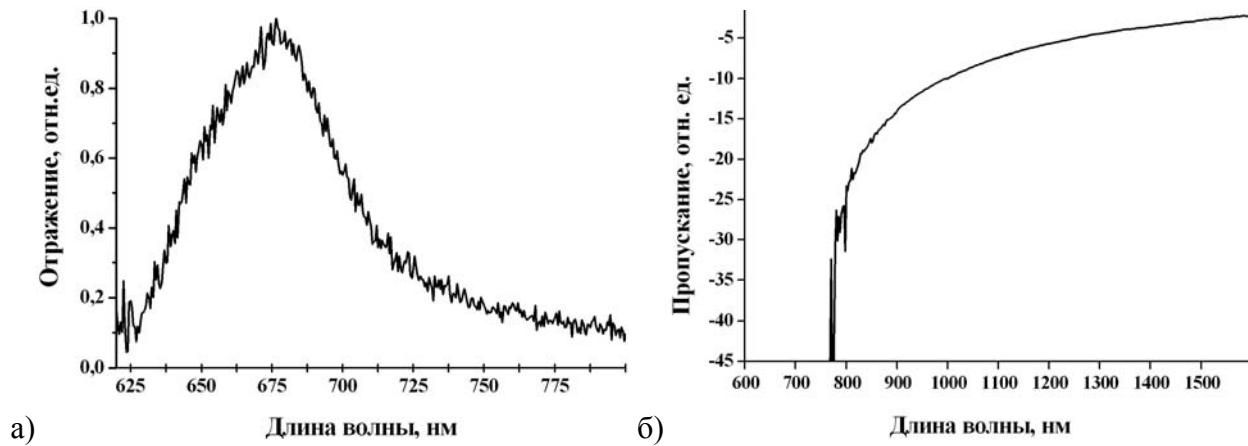


Рис. 7. Спектры отражения (а) и пропускания (б) опаловой матрицы в разрыве волоконной линии.

Для проверки данной концепции были проведены измерения пропускания и отражения опаловых матриц, помещенных в разрыв волоконной линии. Характерные спектры отражения и пропускания представлены на рисунке 7. Если говорить об опаловых матрицах, то в данном контексте они могут рассматриваться как аналоги брегговских решеток. Если же обратить внимание на опаловые наноконпозиты, тогда, по мере удаления от фотонной запрещенной зоны, образцы начинают вести себя как рассеивающие среды с все более уменьшающимся коэффициентом потерь. На этой основе могут формироваться разнообразные компоненты "интегральных фотонных цепей".

Лазерная генерация в опаловых наноконпозитах

Безрезонаторная генерация в рассеивающей усиливающей среде была предложена В.С.Летоховым в 1967 г. и впервые осуществлена на порошках кристаллов, содержащих редкоземельные ионы.

Опаловые матрицы (в том числе, со слабой степенью монодоменности) являются перспективным объектом для подобных исследований. Опаловая матрица вне фотонной запрещенной зоны представляет собой эффективный диффузный рассеиватель света. Когда, в такую систему, вводится активная среда с усилением, достаточным для компенсации потерь хотя бы для одной из мод – формируется лазер на рассеивающей среде. Эксперименты, проведенные в лаборатории профессора Z.V.Vardeny, продемонстрировали возможность создания в таких системах новых типов оптического излучения. В настоящей

работе представлены результаты исследования люминесценции красителя Оксазин 17 в опаловой матрице при возбуждении второй гармоникой ($\lambda_L = 531$ нм) импульсного GGG:Nd лазера (длительность 15 нс, частота повторения импульсов 12,5 Гц).

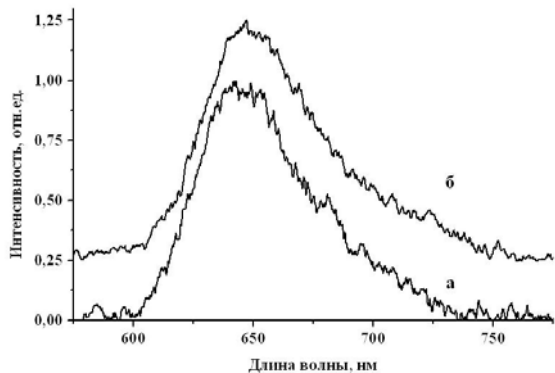


Рис.8. Фотолюминесценция красителя оксазин 17: (а) оксазин в этиловом спирте, (б) раствор оксазина в этиловом спирте, введенный в опаловую матрицу.

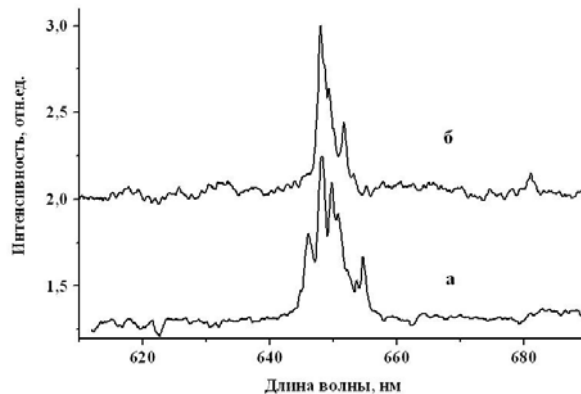


Рис.9. Спектр направленного излучения раствора красителя Оксазин 17 в опаловой матрице (а) $\alpha = 70^\circ$, (б) $\alpha = 75^\circ$.

Краситель Оксазин 17 растворялся в этиловом спирте (10^{-3} М). Полученный раствор заливался в кварцевую кювету толщиной $d = 5$ мм, куда помещалась опаловая матрица. На рисунке 8 представлены спектры люминесценции красителя Оксазин 17 в этиловом спирте (а), а также раствора этого же красителя, введенного в опаловую матрицу (б). При малых интенсивностях возбуждения и угле $\alpha = 45^\circ$ относительно нормали к поверхности образцов спектры люминесценции имеют в обоих случаях широкую полосу, характерную для красителя Оксазин 17 в растворе этилового спирта. При увеличении угла накачки до 70° и повышении плотности мощности накачки в импульсе вплоть до $0,7$ МВт/см² происходит резкое сужение спектра люминесценции и появление в спектре узких линий (рис.9). Излучение становится существенно направленным, при этом формируется пучок вдоль плоскости роста опаловой пластинки. Речь идет о возникновении вынужденного излучения на частично упорядоченной рассеивающей среде.

Основные результаты работы

1. Разработаны методы формирования опаловых нанокомпозитов введением активных оптических сред в межсферическое пространство опаловых матриц. Для создания нанокомпозитов использовались химические методы: метод пропитки и золь-гель метод. В качестве активных сред использовались несколько редкоземельных элементов: эрбий, иттербий, неодим.
2. Проведены исследования строения и свойств созданных материалов с целью оптимизации их параметров как перспективных источников оптического

излучения. Исследовано влияние введения Yb в качестве сенсibilизатора для Er на оптические свойства нанокомпозитов. Показано, что имеет место конверсия излучения фотолюминесценции в видимую область, что свидетельствует о существенном вкладе нелинейных процессов в люминесценцию нанокомпозитов.

3. Показано, что полученные нанокомпозиты представляют собой класс оптических материалов, в которых имеет место существенное изменение процессов взаимодействия оптического излучения со средой, в первую очередь за счет усиления локальных электромагнитных полей и многократного рассеяния света.
4. Рассмотрены возможные подходы по созданию на основе разработанных нанокомпозитов новых типов фотонных компонентов для микрооптики, волоконной и интегральной оптики и экспериментально продемонстрированы прототипы подобных компонентов: структуры с квази-3D фотонной запрещенной зоной и лазеры на рассеивающих средах.

Материалы диссертации изложены в следующих основных публикациях:

В рецензируемых научных журналах опубликованы следующие:

1. Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Цветков М. Ю. Трехмерные нанокомпозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема // Микросистемная техника. – 2004. – № 6. – С.3–7; №7. – С.2–11; №8. – С.9–17.
2. Tsvetkov M. Yu, Kleshcheva S. M., Samoilovich M. I., Gaponenko N. V., Shushunov A. N. Erbium photoluminescence in opal matrix and porous anodic alumina nanocomposites // Microelectronic Engineering. – 2005. – Vol.81, №2–4. – P.273–280.
3. Самойлович М. И., Цветков М. Ю. Редкоземельные опаловые нанокомпозиты для нанофотоники // Нано- и микросистемная техника. – 2006, №10. – С.8–14.

Кроме того, основное содержание диссертации представлено также в следующих работах:

4. Samoilovich M. I., Tsvetkov M. Yu, Kleshcheva S. M., Guryanov A. V., Chigirinsky Yu. I., Gaponenko N. V., Ivleva L. I., Belyanin A. F. Erbium luminescence in 3D- and 2D-mesoporous matrices // Proc. SPIE. – 2004. – Vol.5450. – P.508–515.
5. Tsvetkov M. Yu, Samoilovich M. I., Kleshcheva S. M., Klyuchnik N. T. Opal photonic crystals as fiber components. // Proc. SPIE. – 2006. – Vol.6258.

6. Алимов О. К., Басиев Т. Т., Орловский Ю. В., Осико В. В., Самойлович М. И., Цветков М. Ю. От люминесценции к вынужденному излучению красителя Оксазин 17 в опаловой матрице. // Высокие технологии в промышленности России (материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники). Материалы XII Международной научно-технической конференции. Под ред. Белянина А. Ф., Житковского В. Д., Самойловича М. И. М.: ОАО ЦНИТИ "Техномаш". 2006. с. 69 – 73.
7. Клещева С. М., Самойлович М. И., Цветков М. Ю. Люминесценция редкоземельных элементов в опаловых нанокompозитах // Наноматериалы. III. Фотонные кристаллы и нанокompозиты на основе опаловых матриц. Коллективная монография. Под ред. Профессора М.И.Самойловича. М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2007, с. 27 – 40.