

Лазерная запись изображений на пленках из наноалмазов детонационного синтеза

Г.М.Михеев, К.Г.Михеев, Т.Н.Могилева, А.П.Пузырь, В.С.Бондарь

Обнаружено, что сфокусированное излучение He–Ne-лазера при плотности мощности более 600 Вт/см² приводит к локальному почернению полупрозрачных пленок из детонационных наноалмазов (ДНА). С применением спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) с лазерным источником малой мощности на длине волны 632.8 нм показано, что почернение пленки сопровождается уменьшением фоновой люминесценции с широкой спектральной полосой и появлением отчетливых пиков КРС, соответствующих структурам наноалмаза и sp²-углерода. Продемонстрирована возможность записи изображений на пленках из ДНА с помощью сфокусированного пучка излучения He–Ne-лазера.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, пленки, лазерное почернение, комбинационное рассеяние света, люминесценция, запись изображений.

1. Введение

В оптическом приборостроении часто используются различные микроструктурированные пластины, представляющие собой дифракционные оптические элементы, всевозможные шкалы и сетки оптических приборов, лимбы, растры и т.п. Для получения таких оптических элементов широкое распространение получил метод термохимического микроструктурирования сканирующим непрерывным лазерным излучением видимого диапазона [1, 2]. В основе этого метода лежит впервые описанный в работе [3] эффект образования скрытого изображения при лазерном облучении тонких пленок хрома с плотностью мощности, меньшей плотности мощности оплавления пленки. Для проявления скрытого изображения используется селективный химический травитель, с помощью которого удаляется не облученная лазером часть хромовой пленки. При формировании микрорельефа дифракционных оптических элементов на подложках из плавящего кварца также используется техника лазерной абляции тонких молибденовых пленок, служащих в качестве маски при ионно-реактивном травлении в индуктивно связанной плазме [4]. Для получения дифракционных структур на металлизированных диэлектрических подложках может быть использована и методика селективного испарения металлической пленки при интерференции двух когерентных мощных пучков лазера [5]. Лазерное микроструктурирование возможно также и на поверхности алмаза, поскольку при превышении некоторой плотности энергии импульсное лазерное излучение формирует на поверхности графитоподобный слой [6–8].

Между тем, в настоящее время динамично развивается область науки и техники, связанная с исследованиями нанокристаллических материалов для различных приложений, в том числе и для лазерной техники и оптоэлектроники. Так, на основе насыщающихся поглотителей из однослойных углеродных нанотрубок (УНТ) разработаны лазеры с пассивной синхронизацией мод (см., напр., [9]); растворы фуллеренов, суспензии УНТ, диспергированные в жидкости графеновые фрагменты используются для оптического ограничения мощности (см., напр., [10]); на основе нанографитовой пленки создан принципиально новый, не содержащий оптических элементов анализатор поляризации лазерного излучения [11].

Целью настоящей работы является демонстрация принципиальной возможности лазерной записи изображений на пленках из детонационных наноалмазов, также являющихся одной из модификаций нанокристаллических материалов.

2. Особенности детонационных наноалмазов

Детонационные наноалмазы (ДНА), впервые синтезированные в России в 1963 г. из углерода сильных взрывчатых веществ [12], обладают рядом уникальных свойств, позволяющих разрабатывать технологии их использования в различных областях промышленности, науки, техники, медицины [13–16]. Из-за специфики детонационного синтеза на поверхностях первоначальных наноалмазных кристаллов со средним размером 4–5 нм [15], склонных к агрегации с образованием более крупных частиц, имеются примеси (азот, кремний, кислород, водород, различные металлы, углеводородные фрагменты и функциональные группы). Поэтому суспензии, получаемые из порошков ДНА, даже после ультразвуковой обработки являются нестабильными во времени. Химическая очистка позволяет уменьшить концентрацию поверхностных примесей и получать весьма устойчивые водные суспензии простым перемешиванием порошка ДНА в деионизованной воде без ультразвукового воздействия [17]. Полученные таким образом суспензии ДНА обладают

Г.М.Михеев, К.Г.Михеев, Т.Н.Могилева. Институт механики УрО РАН, Россия, 426067 Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34; e-mail: mikheev@udman.ru

А.П.Пузырь, В.С.Бондарь. Институт биофизики СО РАН, Россия, 660036 Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 50

Поступила в редакцию 28 августа 2013 г., после доработки – 21 октября 2013 г.

свойством нелинейного поглощения и нелинейного рассеяния света и их можно использовать для оптического ограничения лазерной мощности [18, 19].

Образцы ДНА, используемые в настоящей работе, были получены из коммерческого порошка наночастиц (ООО «Реал-Дзержинск», Россия). Очистку проводили добавлением раствора NaCl к порошку ДНА, предварительно суспендированному в деионизованной воде с помощью ультразвука. Такая обработка приводила к снижению поверхностных примесей, что увеличивало коллоидную устойчивость наночастиц, и позволяла проводить дифференциальное центрифугирование ДНА. В исследованиях использовались образцы порошков ДНА, имеющие, согласно измеренному динамическому рассеянию света (Malvern Zetasizer Nano ZS), средний размер 38, 50, 110, 320 нм (характеристики ДНА более подробно представлены в работе [19]). Для приготовления водных суспензий заданной концентрации к навеске очищенного порошка ДНА добавляли необходимый объем деионизованной воды. Пленки толщиной от 1 до 8 мкм были получены на подложках из плавленого кварца или стекла размером 7×7 мм путем испарения жидкой фазы суспензии ДНА при комнатной температуре. Полученные таким образом пленки, в отличие от пленок, формируемых методом аэрозольного нанесения [14], не являются сплошными, а состоят из множества полупрозрачных пленочных фрагментов различной формы с характерным размером 100×150 мкм. Измеренный коэффициент пропускания пленки толщиной 7.7 мкм на длине волны He-Ne-лазера $\lambda_{\text{exc}} = 632.8$ нм составил 42%.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Пленки из ДНА облучали сфокусированным с помощью объективов 10[×] и 50[×] лазерным излучением на длине волны λ_{exc} . Оптическая ось объективов была перпендикулярна к поверхности пленки, расположенной в горизонтальной плоскости. Диаметр лазерного пятна на поверхности пленки, измеренный ПЗС-камерой, составлял для этих объективов 25 и 6 мкм соответственно. Мощность лазерного излучения на выходе объективов, измеренная с помощью откалиброванного фотоприемника, находилась на уровне 8.5 мВт.

Эксперименты показали, что кратковременное лазерное воздействие на пленку (максимально быстрое открытие и закрытие механической шторки, расположенной до объектива) сопровождается появлением почернения на облучаемой поверхности. Лазерное почернение наблюдалось для пленок, полученных из водных суспензий ДНА всех размеров (см. выше). Было установлено, что лазерное излучение мощностью менее 3 мВт, сфокусированное объективом 10[×], не вызывает почернения пленок толщиной 7.7 мкм. Следовательно, пороговая интенсивность облучения для возникновения почернения на пленке составляет около 600 Вт/см².

При открытом положении механической шторки ручное перемещение пленки в горизонтальной плоскости относительно сфокусированного объективом пучка лазера со скоростью около 8 мм/с при мощности излучения 8 мВт позволило получить сплошную линию почернения. Это дало возможность оценить время возникновения почернения пленки, которое составило около 1 мс. На рис. 1,а показан квадрат, изображение которого получено

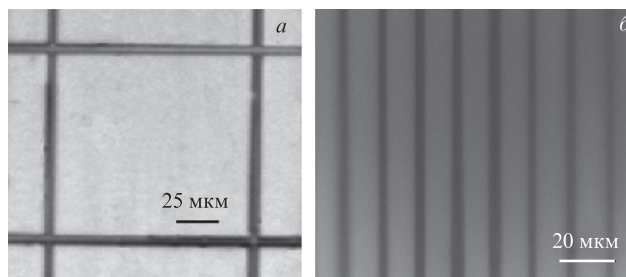


Рис.1. Изображения квадрата (а) и дифракционной решетки (б), записанные на пленке из детонационных наноалмазов с помощью сфокусированного излучения He-Ne лазера.

с помощью лазерного облучения пленки. Дифракционная решетка, записанная на пленке аналогичным образом, представлена на рис.1,б.

На рис.2 показаны спектры комбинационного рассеяния света (КРС) участка пленки до (кривая 1) и после (кривая 2) его почернения под действием лазерного облучения, полученные с помощью спектрометра КРС (Horiba Jobin Yvon HR 800). Запись спектров проведена при возбуждении КРС излучением лазера на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 632.8$ нм, сфокусированным объективом 100[×]. При этом мощность лазера на выходе объектива была в несколько раз меньше мощности, при которой возникает почернение пленки. Спектр КРС необлученного лазером участка пленки ДНА имеет вид кривой с трудно различимыми пиками (кривая 1). Отсутствие отчетливых пиков в спектре КРС наноалмазов при $\lambda_{\text{exc}} = 632.8$ нм известно давно [20]. Оно обусловлено наличием у частиц ДНА многочисленных дефектов и вакансий различной природы [21], приводящих к широкополосной фоновой люминесценции (максимум на длине волны ~630 нм при возбуждении светом с длинами волн 532 или 543 нм [22, 23]). Спектр КРС почерневшего участка пленки имеет два пика с частотными сдвигами 1326 и 1591 см⁻¹ соответственно (кривая 2). Частотный сдвиг КРС алмазной фазы ДНА, зарегистрированный ранее в работах [24–27] при возбуждении зеленым или более коротковолновым излучением,

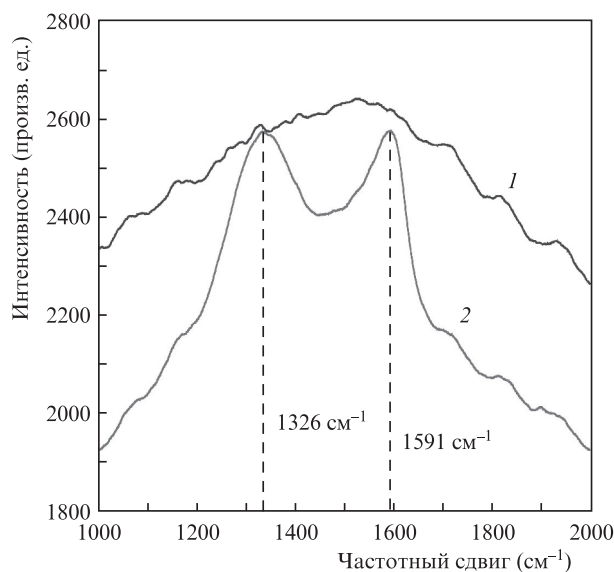


Рис.2. Спектры комбинационного рассеяния света участка пленки из детонационных наноалмазов до (1) и после (2) лазерного воздействия, зарегистрированные при возбуждении на длине волны 632.8 нм.

лежит в пределах 1325–1329 см⁻¹. Он несколько отличается от частотных сдвигов узких пиков наноалмазных CVD-пленок (1330 см⁻¹ [28]) и массивного кристаллического алмаза (1332 см⁻¹), являющихся sp³-формой углерода. Учитывая известные зависимости частотных сдвигов КРС углеродных наноматериалов от длины волны возбуждения [20] и размера наночастиц [25, 26], можно считать, что наблюдаемый нами пик с частотным сдвигом 1326 см⁻¹ соответствует наноалмазу (sp³-форма углерода). Аналогичный анализ полученных в работе результатов и известных из литературы данных (см., напр., [25]) позволяет говорить о том, что наблюдаемый пик с частотным сдвигом 1591 см⁻¹ почерневшего участка пленки ДНА соответствует sp²-форме углерода.

Анализ результатов исследований люминесценции дефектов наноалмазных пленок [22, 23, 29, 30] и оптических свойств ДНА [31] позволяет объяснить совокупность представленных выше результатов лазерным отжигом пленки ДНА, приводящим к распаду и уменьшению различного рода дефектов и функциональных групп наночастиц, люминесцирующих в красной области спектра. Эффект лазерного отжига может наблюдаться в результате фотоионизации части дефектов ДНА [32] и функциональных групп на их поверхности. Вследствие такого отжига происходит снижение уровня маскирующей люминесценции и появляется отчетливый пик КРС, соответствующий наноалмазным частицам. Кроме того, за счет локального нагрева при воздействии лазерного излучения на пленку, вероятно, происходит также трансформация части алмазной фазы ДНА в не алмазный sp²-углерод, увеличивающий оптическую плотность исследуемой пленки. Возможность такой трансформации установлена в работах [33, 34]. Мы полагаем, что действие приведенных выше факторов определяет появление двух доминантных пиков (1326 и 1591 см⁻¹) в спектрах КРС почерневших участков при $\lambda_{\text{exc}} = 632.8$ нм.

Представленные нами результаты демонстрируют принципиальную возможность лазерной записи изображений на пленках, полученных из суспензий ДНА. Такой способ записи изображений возможен при значительно меньших (в тысячи раз) плотностях мощности излучения, в отличие от лазерной термохимической технологии синтеза оптических элементов на пленках хрома [1, 2]. При этом не требуется применения вакуумно-технологической установки для нанесения тонких пленок на подложку и селективного химического травления для проявления скрытого изображения, сформированного на стадии лазерной экспозиции хромовой пленки. Однако следует отметить, что для формирования высококачественных изображений предлагаемым методом необходимо отработать технологию получения однородной пленки из ДНА большой площади, обладающей высокой адгезией к подложке, что является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, экспериментально показано, что воздействие маломощного излучения гелий-неонового лазера приводит к локальному почернению (увеличению оптической плотности) полупрозрачной пленки из ДНА. Обнаруженный эффект в будущем может быть использован для записи изображений путем почернения полупрозрачной пленки под действием лазерного пучка, переме-

щаемого по заданной программе. Принципиальная возможность реализации такой записи продемонстрирована на примере создания изображения квадрата и дифракционной решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-96016 p_урал_a) и Президиума УрО РАН (проект № 12-С-1-1003).

1. Вейко В.П., Корольков В.И., Полещук А.Г. и др. *Квантовая электроника*, **41**, 631 (2011).
2. Коронкевич В.П., Полещук А.Г., Чуринов Е.Г., Юрлов Ю.И. *Квантовая электроника*, **12**, 755 (1985).
3. Вейко В.П., Котов Г.А., Либенсон М.Н., Никитин М.И. *ДАН СССР*, **208** (3), 587 (1973).
4. Волков А.В., Монсеев О.Ю., Полетаев С.Д. *Компьютерная оптика*, **37** (2), 220 (2013).
5. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Калужный Д.Г. *Изв. вузов. Приборостроение*, **47** (8), 62 (2004).
6. Кононенко В.В., Кононенко Т.В., Пименов С.М. и др. *Квантовая электроника*, **35** (3), 252 (2005).
7. Кононенко В.В., Комленок М.С., Пименов С.М., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **37** (11), 1043 (2007).
8. Komlenok M.S., Kononenko V.V., Ralchenko V.G., et al. *Phys. Procedia*, **12**, 37 (2011).
9. Таусенев А.В., Образцова Е.Д., Лобач А.С. и др. *Квантовая электроника*, **37**, 847 (2007).
10. Lim G.-K., Chen Z.-L., Clark J., et al. *Nature Photonics*, **5**, 554 (2011).
11. Михеев Г.М., Стяпшин В.М. *ПТЭ*, № 1, 93 (2012).
12. Даниленко В.В. *ФТТ*, **46**, 581 (2004).
13. Долматов В.Ю. *Успехи химии*, **70**, 687 (2001).
14. Феоктистов Н.А., Сахаров В.И., Серенков И.Т. и др. *ЖТФ*, **81**, 132 (2011).
15. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. *Nature Nanotechnol.*, **7** (1), 11 (2012).
16. Самсонова Ю.С., Приезжев А.В., Луговцов А.Е. и др. *Квантовая электроника*, **42**, 484 (2012).
17. Бондарь В.С., Пузырь А.П. *ФТТ*, **46**, 698 (2004).
18. Михеев Г. М., Пузырь А. П., Ванюков В. В. и др. *Письма в ЖТФ*, **36** (8), 23 (2010).
19. Vanyukov V.V., Mogileva T.N., Mikheev G.M., et al. *Appl. Opt.*, **52**, 4123 (2013).
20. Ferrari A.C., Robertson J. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 2477 (2004).
21. Say J.M., Vreden C., Reilly D.J., et al. *Biophys. Rev.*, **3**, 171 (2011).
22. Chung P.-H., Perevedentseva E., Cheng C.-L. *Surface Sci.*, **601**, 3866 (2007).
23. Shalaginov M.Y., Naik G.V., Ishii S., et al. *Appl. Phys. B*, **105**, 191 (2011).
24. Dubois M., Guerin K., Petit E., et al. *J. Phys. Chem.*, **113**, 10371 (2009).
25. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Y. *Chem. Mater.*, **21**, 273 (2009).
26. Vlasov I.I., Shenderova O., Turner S., et al. *Small*, **6**, 687 (2010).
27. Zou Q., Wang M.Z., Li Y.G. *J. Experimental Nanosci.*, **5**, 319 (2010).
28. Zolotukhin A.A., Ismagilov R.R., Dolganov M.A., Obratsov A.N. *J. Nanoelectr. Optoelectr.*, **7**, 22 (2012).
29. Rabeau J.R., Stacey A., Rabeau A., et al. *Nano Lett.*, **7**, 3433 (2007).
30. Doherty M.W., Manson N.B., Delaney P., et al. *Phys. Reports*, **528**, 1 (2013).
31. Алексеевский А.Е., Вуль А.Я., Коныхин С.В. и др. *ФТТ*, **54**, 541 (2012).
32. Manson N.B., Harrison J.P. *Diamond Rel. Mater.*, **14**, 1705 (2005).
33. Geis M.W., Rothschild M., Kunz R.R., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **55** (22), 2295 (1989).
34. Pimенов С.М., Шафеев Г.А., Конов В.И., Лобнин Е.Н. *Diamond Rel. Mater.*, **5**, 1042 (1996).