

УДК 535.015

НОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРАГЕРЦОВОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННОГО ОПАЛА

© 2021 г. В. Э. Улитко^{a,*}, А. К. Зотов^a, В. М. Масалов^a, Г. А. Емельченко^a,
Г. М. Катыба^a, В. Н. Курлов^a, К. И. Зайцев^{a,b,c}

^aИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия

^cМосковский государственный технический институт имени Н.Э. Баумана, Москва, 105005 Россия

*e-mail: ulitko.vl@gmail.com

Поступила в редакцию 14.01.2021 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 30.03.2021 г.

Предложены опалоподобные структуры в качестве нового перспективного материала терагерцовой (ТГц) оптики. Исследованы опаловые матрицы, осажденные из глобул SiO_2 диаметром 300 нм с последующим отжигом в диапазоне температур 200–1500°C. Экспериментально показано, что ТГц оптические свойства такого материала могут изменяться в широком диапазоне при повышении температуры отжига (показатель преломления от 1.6 до 1.95, амплитудный коэффициент поглощения материала от 7 до 0.4 см^{-1}). На основе теории эффективной среды, а именно уравнения Бруггемана, предложена модель, позволяющая прогнозировать оптические свойства исследованного материала в зависимости от температуры отжига. Для демонстрации возможности изготовления оптического ТГц-компонента из исследуемого материала была изготовлена плоско-выпуклая цилиндрическая линза. Возможность изменения оптических свойств опаловой матрицы в широком диапазоне, малый показатель поглощения и отсутствие дисперсии в ТГц области спектра показывают перспективы опалоподобных материалов для ТГц применений.

Ключевые слова: ТГц оптика, ТГц-компоненты, ТГц материалы, ТГц импульсная спектроскопия, искусственные опалы, пористые материалы.

DOI: 10.31857/S1028096021110212

ВВЕДЕНИЕ

Терагерцовая (ТГц) область электромагнитного спектра располагается в диапазоне частот между инфракрасным (ИК) и микроволновым диапазонами и занимает от 0.1 до 10 ТГц. На протяжении последних десятилетий ТГц технологии хорошо зарекомендовали себя в решении многих актуальных проблем прикладной и теоретической физики с выходом на различные фундаментальные и практические приложения [1]. ТГц излучение нашло свое применение в решении задач контроля безопасности [2], фармакологии [3], астрофизики [4, 5], физики конденсированного состояния [6–9], биологии и медицины [10–15] и многих других областей науки и техники [16, 17]. Несмотря на большой прогресс и перспективы, дальнейшее развитие ТГц технологий тормозится недостатком ТГц материалов для синтеза и оптимизации ТГц систем. В настоящее время существует лишь ограниченное количество полимеров и кристаллических материалов, подходящих для применения в ТГц диапазоне. Такие материалы

обычно выбираются из-за их небольшой или умеренной дисперсии групповых скоростей и низкого поглощения электромагнитных волн [18–22].

Однако полимеры, как правило, имеют сравнительно большую дисперсию, не обладают химической стойкостью и термостойкостью, а также имеют низкие значения коэффициентов преломления, что усложняет синтез и оптимизацию оптических систем с их участием. Технологические сложности получения и обработки кристаллических материалов, а также дороговизна оборудования для их синтеза существенно увеличивает стоимость самих кристаллических материалов и изготовленных из них элементов ТГц оптики.

В работах [23, 24] в качестве альтернативы традиционным материалам ТГц оптики продемонстрирована очень хорошая перспектива использования пористых сред для разработки и усовершенствования оптических элементов ТГц диапазона. Пространственно изменяемая субволновая пористость и аддитивные технологии были использованы для разработки оптических компонентов

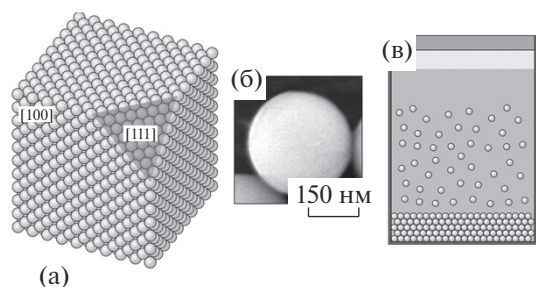


Рис. 1. Коллоидный кристалл опаловой матрицы: а – 3D-модель коллоидного кристалла с отображением плоскостей [100] и [111], б – РЭМ-изображение выращенных глобул SiO_2 , в – схема процесса прямой седиментации коллоидной суспензии.

ТГц диапазона, таких как линзы и фазовые пластины. Этот подход может дать широкий спектр в управлении ТГц характеристиками за счет управления пористостью, но требует использование 3D-принтеров с высоким разрешением, для которых, как правило, характерно отсутствие материалов с низкими потерями в ТГц диапазоне, совместимых с аддитивным производством.

В качестве нового перспективного материала ТГц оптики предлагаются искусственные пористые опалы, которые синтезируются путем осаждения коллоидной суспензии аморфных глобул SiO_2 с последующим отжигом при температурах 200–1500 °С [25–27]. Пористость в исходных структурах может достигать 50% по объему в зависимости от условий синтеза, а дальнейший отжиг может уменьшать пористость вплоть до ее исчезновения, что позволяет контролируемым образом в широком диапазоне изменять оптические свойства.

Таким образом, целью данной работы является исследование свойств отожженных опаловых матриц в ТГц диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Искусственные опалы представляют собой коллоидные кристаллы, состоящие из сферических глобул, сложенных в ГЦК-решетку (рис. 1а). Рост кристалла в данном случае осуществляется по нормали к плоскости [111]. В зависимости от условий синтеза, формирующие кристалл глобулы имеют размеры от сотен до тысяч нанометров. Также от условий синтеза значительно зависит объемная пористость глобулы. В данной работе использовались глобулы диаметром 300 нм (рис. 1б), полученные разрачиванием затравок SiO_2 в спирто-водно-аммиачной смеси с использованием модифицированного метода Штобера–Финка–Бона [28, 29]. Глобулы с отклонением в диа-

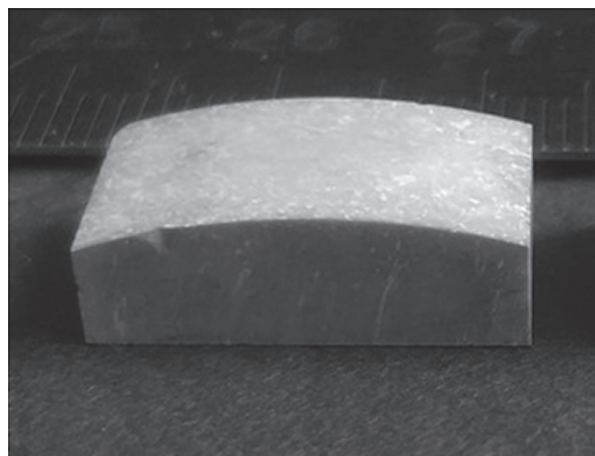


Рис. 2. ТГц-линза из опаловой матрицы, отожженной при 1000 °С. Длина линзы составляет 18 мм, ширина 10 мм, толщина 6 мм, радиус кривизны 30 мм.

метре менее 3% имели гладкую поверхность и слоистую внутреннюю структуру.

Получение опаловой матрицы проводилось седиментацией коллоидной суспензии из глобул (рис. 1в) без использования электростатических или температурных полей.

После сушки опаловых матриц проводился их отжиг в диапазоне температур 200–1500 °С. Далее из отожженных образцов были подготовлены плоскопараллельные пластинки для исследования ТГц свойств на ТГц импульсном спектрометре с временным разрешением, подробная схема которого детально описана в работе [30]. Спектрометр работает в частотном диапазоне от 0.2 до 4.0 ТГц с максимальным частотным разрешением до 0.015 ТГц. Но из-за дифракции ТГц пучка на апертуре диафрагмы, а также френелевских потерь на пропускание и отражение, происходит падение чувствительности установки как на низких, так и на высоких частотах, и диапазон работы спектрометра составляет 0.25–2.5 ТГц. Генерация и детектирование ТГц излучения осуществляется LT-GaAs фотопроводящими антеннами. В оптической схеме нашего спектрометра коллимация ТГц излучения на диафрагму с образцом осуществлялась с помощью двух пар внеосевых параболических зеркал с золотым покрытием. Для уменьшения влияния паров воды на спектр приходящего сигнала, спектрометр был помещен в вакуумную камеру, и эксперименты проводили при давлении в камере 0.1 мбар. Также из опаловой матрицы, отожженной при 1000 °С, была изготовлена плоско-выпуклая цилиндрическая линза, показанная на рис. 2.

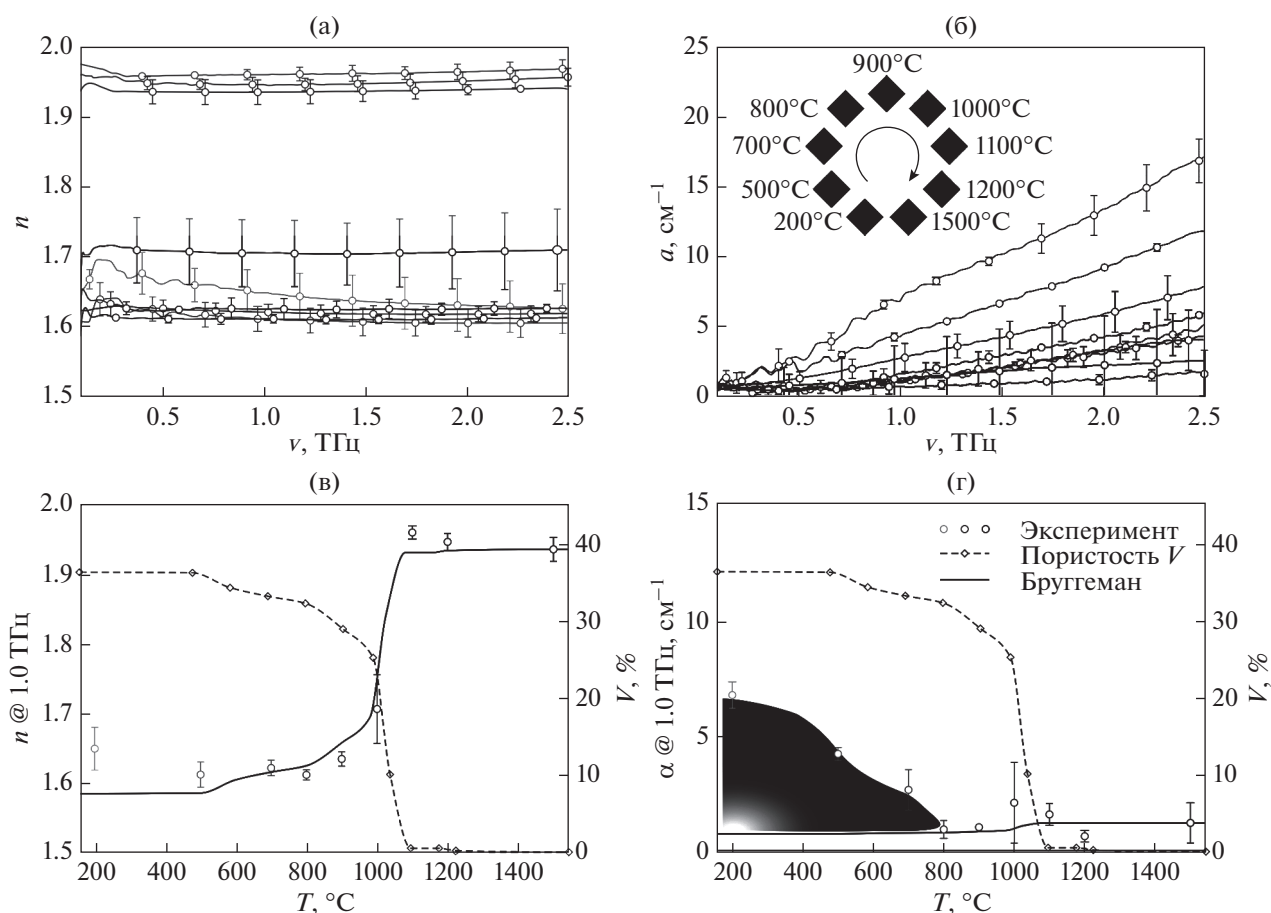


Рис. 3. Восстановленные оптические характеристики опаловых матриц и математическая модель на основе уравнения Бруггемана для двухкомпонентной среды: а — показатель преломления образцов на частоте 1 ТГц для разных температур отжига, б — амплитудный коэффициент поглощения, в — модель Бруггемана для показателей преломления в зависимости от температуры отжига на частоте 1 ТГц, пунктиром показана температурная зависимость пористости опаловой матрицы, г — модель Бруггемана для амплитудного коэффициента поглощения на частоте 1 ТГц, пунктиром показана температурная зависимость пористости опаловой матрицы, градиентом показано неучтенное влияние связанной воды в глобулах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ТГц импульсного спектрометра с помощью известного алгоритма [31] были восстановлены оптические характеристики опаловых матриц с различной температурой отжига (рис. 3а, 3б). Из полученных результатов следует, что для частоты 1 ТГц при изменении температуры отжига от 900 до 1100°C оптические свойства опаловой структуры изменяются наиболее сильно, это связано с полным исчезновением пористости из матрицы. При таком изменении пористости показатель преломления увеличивается с 1.6 до 1.95, в то время как амплитудный показатель поглощения уменьшается с 7 до 0.4 cm^{-1} . Пористость отожженных опаловых матриц была определена с помощью метода гидростатического взвешивания. По зависимости пористости от температуры на основе уравнения Бруггемана была разработана мате-

матическая модель (рис. 3в, 3г.) для двухкомпонентной среды, состоящей из воздуха и SiO_2 в его состоянии без пор (при температуре отжига 1500°C). Расхождение с теорией в низкотемпературной (до 800°C) области объясняется наличием связанной воды в глобулах, которая сильно поглощает ТГц излучение и не была учтена в модели. Она же определяет дисперсию в низкочастотной области для низкотемпературных образцов.

Таким образом, согласно полученным результатам, можно сделать вывод, что опаловые матрицы являются перспективным материалом для ТГц оптики с возможностью изменения оптических свойств в широком диапазоне путем отжига, низким поглощением и отсутствием дисперсии, что является ключевыми факторами для синтеза ТГц-компонент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы и исследованы опаловые матрицы в качестве материала для ТГц оптики. Показано, что при повышении температуры отжига с 200 до 1500°C показатель преломления такой структуры на частоте 1 ТГц увеличивается с 1.6 до 1.95, в то время как амплитудный коэффициент поглощения уменьшается с 7 до 0.4 см⁻¹. Разработана математическая модель на основе теории эффективной среды, а именно, уравнения Бруггемана, для описания изменения оптических свойств опаловой структуры в зависимости от температуры отжига. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что опаловые матрицы являются достаточно перспективным материалом для ТГц областей применений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-12-00402.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee Y.-S. Principles of Terahertz Science and Technology. 2009. New York: Springer, 2009. 340 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09540-0>
2. Dolganova I.N., Zaytsev K.I., Yurchenko S.O., Karasik V.E., Tuchin V.V. // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. 2018. V. 8. № 4. P. 403. <https://doi.org/10.1109/THZ.2018.2844104>
3. Zeitler J.A., Taday P.F., Newnham D.A., Pepper M., Gordon K.C., Rades T. // J. Pharmacy and Pharmacology. 2007. V. 59. № 2. P. 209. <https://doi.org/10.1211/jpp.59.2.0008>
4. Walker C., Terahertz Astronomy. 1st Edition. 2015. CRC Press. 2015. 367 p. ISBN: 9781138894648
5. Giuliano B.M., Gavdush A.A., Müller B., Zaytsev K.I., Grassi T., Ivlev A.V., Palumbo M.E., Baratta G.A., Scire C., Komandin G.A., Yurchenko S.O., Caselli P. // Astronomy & Astrophysics. 2019. V. 629. P. A112. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201935619>
6. Minin I.V., Minin O.V., Katyba G.M., Chernomyrdin N.V., Kurlov V.N., Zaytsev K.I., Yue L., Christodoulides D.N. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. P. 031105. <https://doi.org/10.1063/1.5065899>
7. Katyba G.M., Zaytsev K.I., Chernomyrdin N.V., Shkunova I.A., Komandin G.A., Anzin V.B., Lebedev S.P., Spektor I.E., Karasik V.E., Yurchenko S.O., Reshetov I.V., Kurlov V.N., Skorobogatiy M. // Advanced Optical Materials. 2018. V. 6. № 22. P. 1800573. <https://doi.org/10.1002/adom.201800573>
8. Shao D., Yotprayoosak P., Saunajoki V., Ahlskog M., Virtanen J., Kangas V., Volodin A., Van Haesendonck C., Burdanova M., Mosley C.D.W., Lloyd-Hughes J. // Nanotechnology. 2018. V. 29. № 14. P. 145203. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaabd1>
9. Burdanova M.G., Tsapenko A.P., Satco D.A., Kashtiban R.J., Mosley C., Monti M., Staniforth M., Sloan J., Gladush Y.G., Nasibulin A.G., Lloyd-Hughes J. // ACS Photonics. 2019. V. 6. № 4. P. 1058. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.9b00138>
10. Smolyanskaya O.A., Chernomyrdin N.V., Konovko, A.A., Zaytsev K.I., Ozheredov, I.A., Cherkasova O.P., Nazarov M.M., Guillet J.-P., Kozlov S.A., Kistenev Yu.V., Coutaz J.-L., Mounaix P., Vaks V.L., Son J.-L., Cheon H., Wallace V.P., Feldman Yu., Popov I., Yaroslavsky A.N., Shkurinov A.P., Tuchin V.V. // Progress in Quantum Electronics. 2018. V. 62. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2018.10.001>
11. Zaytsev K.I., Dolganova I.N., Chernomyrdin N.V., Katyba G.M., Gavdush A.A., Cherkasova O.P., Komandin G.A., Shchedrina M.A., Khodan A.N., Ponomarev D.S., Reshetov I.V., Karasik V.E., Skorobogatiy M., Kurlov V.N., Tuchin V.V. // Journal of Optics. 2019. V. 22. № 1. P. 013001. <https://doi.org/10.1088/2040-8986/ab4dc3>
12. Yang X., Zhao X., Yang K., Liu Y., Liu Y., Fu W., Luo Y. // Trends in Biotechnology. 2016. V. 34. P. 810. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.04.008>
13. Zaytsev K.I., Dolganova I.N., Karasik V.E., Kurlov V.N., Reshetov I.V., Tuchin V.V., Beshplav S.-I. T., Potapov A.A. // "Terahertz spectroscopy and imaging of brain tumors" Chapter 16 in "Multimodal Optical Diagnostics in Cancer" / Eds. Tuchin, V., Popp J., Zakharov V. Springer Nature Switzerland AG, Switzerland. 2020. P. 551. https://doi.org/10.1007/978-3-030-44594-2_16
14. Musina G.R., Dolganova I.N., Chernomyrdin N.V., Gavdush A.A., Ulitko V.E., Cherkasova O.P., Tuchina D.K., Nikitov P.V., Alekseeva A.I., Bal N.V., Komandin G.A., Kurlov V.N., Tuchin V.V., Zaytsev K.I. // J. Biophotonics. 2020. P. e202000297. <https://doi.org/10.1002/jbio.202000297>
15. Chernomyrdin N.V., Kucheryavenko A.S., Kolontaeva G.S., Katyba G.M., Dolganova I.N., Karalkin P.A., Ponomarev D.S., Kurlov V.N., Reshetov I.V., Skorobogatiy M., Tuchin V.V., Zaytsev K.I. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. P. 111102. <https://doi.org/10.1063/1.5045480>
16. Gavdush A.A., Chernomyrdin N.V., Lavrukhin D.V., Cao Y., Komandin G.A., Spektor S.E., Perov A.N., Dolganova I.N., Katyba G.M., Kurlov V.N., Ponomarev D.S., Skorobogatiy M., Reshetov I.V., Zaytsev K.I. // Optics Express. 2020. V. 28. № 18. P. 26228. <https://doi.org/10.1364/OE.401608>
17. Zaytsev K.I., Katyba G.M., Chernomyrdin N.V., Dolganova I.N., Kucheryavenko A.S., Rossolenko A.N., Tuchin V.V., Kurlov V.N., Skorobogatiy M. // Advanced Optical Materials. 2020. V. 8. № 18. P. 2000307. <https://doi.org/10.1002/adom.202000307>
18. Podzorov A., Gallot G. // Applied Optics. 2008. V. 47. № 18. P. 3254. <https://doi.org/10.1364/AO.47.003254>
19. Atakramians S., Afshar V.S., Monro T.M., Abbott D. // Advances in Optics and Photonics. 2013. V. 5. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.1364/AOP.5.000169>
20. Manjappa M., Singh R. // Advanced Optical Materials. 2020. V. 8. № 3. P. 1901984. <https://doi.org/10.1002/adom.201901984>

21. Zaytsev K.I., Katyba G.M., Kurlov V.N., Shikunova I.A., Karasik V.E., Yurchenko S.O. // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. 2016. V. 6. № 4. P. 576.
<https://doi.org/10.1109/TTHZ.2016.2555981>
22. Katyba G.M., Zaytsev K.I., Dolganova I.N., Shikunova I.A., Chernomyrdin N.V., Yurchenko S.O., Komandin G.A., Reshetov I.V., Nesvizhevsky V.V., Kurlov V.N. // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2018. V. 64. P. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.10.002>
23. Guerboukha H., Nallappan K., Cao Y., Seghilani M., Azaña J., Skorobogatiy M. // Advanced Optical Materials. 2019. V. 7. № 15. P. 1900236.
<https://doi.org/10.1002/adom.201900236>
24. Zhou F., Cao W., Dong B., Reissman T., Zhang W., Sun C. // Advanced Optical Materials. 2016. V. 4. № 7. P. 1034.
<https://doi.org/10.1002/adom.201600033>
25. Ulitko V.E., Zotov A.K., Gavdush A.A., Katyba G.M., Komandin G.A., Spektor I.E., Shmytko I.M., Emelchenko G.A., Dolganova I.N., Skorobogatiy M., Kurlov V.N., Masalov V.M., Zaytsev K.I. // Optical Materials Express. 2020. V. 10. № 9. P. 2100.
<https://doi.org/10.1364/OME.402185>
26. Ulitko V.E., Zotov A.K., Gavdush A.A., Katyba G.M., Komandin G.A., Spektor I.E., Kurlov V.N., Masalov V.M., Zaytsev K.I. // Proceedings of SPIE. 2020. V. 11499. № 1149915. P. 24.
<https://doi.org/10.1117/12.2567672>
27. Komandin G.A., Nozdrin V.S., Gavdush A.A., Pronin A.A., Porodnikov O.E., Spektor I.E., Sigaev V.N., Mikhailov A.A., Shakhgildyan G. Yu. Ulitko V.E., Abdullaev D.A. // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. № 22. P. 224303.
<https://doi.org/10.1063/1.5116790>
28. Hartlen K.D., Athanasopoulos A.P.T., Kitaev V. // Langmuir. 2008. V. 24. № 5. P. 1714.
<https://doi.org/10.1021/la7025285>
29. Masalov V. M., Sukhinina N. S., Emelchenko G.A. // Physics of the Solid State. 2011. V. 53. № 6. P. 1135.
<https://doi.org/10.1134/S1063783411060229>
30. Komandin G.A., Anzin V.B., Ulitko V.E., Gavdush A.A., Muchin A.A., Goncharov Y.G. Porodnikov O.E., Spektor I.E. // Optical Engineering. 2020. V. 59. № 6. P. 061603.
<https://doi.org/10.1117/1.OE.59.6.06160>
31. Zaytsev K.I., Gavdush A.A., Karasik V.E., Alekhovich V.I., Nosov P.A., Lazarev V.A., Reshetov I.V., Yurchenko S.O. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 19. P. 193105.
<https://doi.org/10.1063/1.4876324>

Novel Elements of Terahertz Optics Based on Artificial Opals

V. E. Ulitko^{1, *}, A. K. Zotov¹, V. M. Masalov¹, G. A. Emelchenko¹, G. M. Katyba¹,
V. N. Kurlov¹, and K. I. Zaytsev^{1, 2, 3}

¹Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

²General Physics Institute named A.M. Prokhorov of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

³Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

*e-mail: ulitko.vl@gmail.com

Opal-like structures are proposed as a promising new material for terahertz (THz) optics. Opal matrices sedimented from SiO₂ globules with a diameter of 300 nm with subsequent annealing in the temperature range 200–1500°C have been investigated. It has been experimentally shown that the THz optical properties of such a material can vary over a wide range with an increase in the annealing temperature (refractive index from 1.6 to 1.95, amplitude absorption coefficient of the material from 7 to 0.4 cm⁻¹). On the basis of the effective medium theory, namely the Bruggemann equation, a model is proposed that makes it possible to predict the optical properties of the material under study depending on the annealing temperature. To demonstrate the possibility of manufacturing an optical THz component, a plane-convex cylindrical lens was fabricated from the material under study. The possibility of changing the optical properties of the opal matrix in a wide range, the low absorption coefficient and the absence of dispersion in the THz spectral region show the prospects of opal-like materials for THz applications.

Keywords: THz optics, THz components, THz materials, THz pulsed spectroscopy, artificial opals, porous materials.