

(пленарный доклад) *В.И. Конова* 

# на научной сессии НИЯУ-МИФИ-2015 16-21 февраля 2015 года

# Кафедра № 87 НИЯУ-МИФИ

### «Лазерные микро и

#### нанотехнологии»

Базовая организация Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН

#### Наиболее значимые направления научной деятельности кафедры :

#### 1. Углеродная фотоника.

Синтез новых углеродных материалов, обладающих уникальными свойствами (моно-, поли- и нанокристаллические CVD алмазные пленки и пластины, одностенные углеродные нанотрубки, графен, в том числе легированные). Создание на их основе новых элементов и устройств для мощного оптического и рентгеновского излучения, обладающих рекордными или уникальными характеристиками: рамановских лазеров, дифракционных элементов, проходных сцинтилляторов, нелинейных элементов для синхронизации мод в лазерах и др.

- 2. Разработка новых ультрапрецизионных фемто, пико- и наносекундных лазерных технологий обработки материалов, позволяющих с высокой производительностью получать микро- и наноструктуры на поверхности и объеме материалов. Это открывает возможность создания нового поколения 2D и 3D элементов и устройств для электроники и фотоники, в частности фотонных кристаллов и детекторов жестких излучений и элементарных частиц.
- **3.** Исследование и применение для лечения заболеваний наночастиц различных типов, как состоящих, так и включающих лекарственные препараты, обладающих магнитными и фотолюминесцентными свойствами, необходимыми для их навигации и контроля, биосовместимых с организмом человека. Разработка технологий селективного накопления наночастиц, необходимого медицинского оборудования и лечебных методик.

# 1. УГЛЕРОДНАЯ ФОТОНИКА

#### ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

- 1. Газофазный синтез (CVD-процесс) алмазных пленок и пластин ,углеродных нанотрубок, графена и исследование их оптических характеристик
- 2. Селекция, модификация и обработка углеродных материалов, в том числе с использованием лазеров
- Разработка физических основ, методов изготовления и исследование свойств углеродных элементов и устройств фотоники

#### НОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- 1) СИНТЕТИЧЕСКИЙ СVD-АЛМАЗ
- 2) ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ
  - НАНОТРУБКИ
- 3) ГРАФЕН

# Microwave plasma –assisted CVD reactors for diamond growth developed by GPI and Optosystems Ltd.

Microwave power 5 kW, frequency 2.45 GHz

2001



2005



2009



#### http://cvd-diamond.ru

### ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ АЛМАЗ

#### Grain orientation <110>

Optical quality polydiamond disk, 57 mm diameter, 0.5 mm thick



Thermal conductivity  $k \le 20$  W/cmK, optical absorption  $\alpha = 0.06$  cm-1; Properties approach to those known for single crystal diamonds.

#### ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ИЗОТОПИЧЕСКИ "ЧИСТОГО" ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СVD-АЛМАЗА



T=20°C: regular ( 1.07 % of C<sup>13</sup> )poly k = 1830 W/mK,

• natural mono k = 2200 W/mK

• isotopically enriched (0.05%  $C^{13}$ )poly k = 2430 BT/mK,

Isotopic effect of 34%.

#### TESTS OF CVD POLYCRYSTALLINE DIAMOND WINDOWS OPTICAL DAMAGE BY HIGH POWER YB-FIRER LASER ( 10 KW, $\lambda$ =1,07 $\mu$ m)







Polished polycrystalline CVD diamond disk

- diameter 25 mm,

-thickness 1,3 mm,

-Thermal conductivity 1970 W/m×K.

- Water cooled

### Optical damage threshold 11,7 MW/cm<sup>2</sup>.

Focusing spot diameter 0,33 mm



В.Е. Рогалин, Е.Е. Ашкинази, А.Ф. Попович, В.Г. Ральченко, В.И. Конов, С.М. Аранчий, М.В. Рузин, С.А. Успенский. Стойкость алмазной оптики в луче мощного волоконного лазера. Материалы электронной техники, №З (2011), с. 41-44.

#### Алмазные дифракционные оптические элементы



Совместно с ИСОИ РАН, Самара

# МЕТОД РЕПЛИКИ





#### Applications

- imprinting
- MEMS
- 3D heat spreaders
- microfluidic systems
- optical antireflection structures



Monolithic structures with high definition relief (200  $\mu$ m height) on diamond surface.



Diamond pyramids 9  $\mu m$  base length, 12  $\mu m$  period

# **МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ СVD-АЛМАЗ**

### (100) substrates of HPHT single crystal diamond



Etching of surface defects in Ar/O<sub>2</sub> plasma



Deposition process, growth rate  $5{\div}105~\mu\text{m/hour}$ 



#### Collection of SC plates



#### Laser cut and polish



#### Легирование алмаза азотом и кремнием



Центры азот-вакансия N-V и кремнийвакансия Si-V

Области применения:

Алмазные сцинтилляторы-визуализаторы рентгеновских пучков Однофотонные эмиттеры для квантовых технологий



Спектр фотолюминесценции алмазной пленки. Возбуждение на 514 нм.

#### Алмазные детекторы ( лазерная технология изготовления)

стандартная схема – планарные графитовые электроды новая 3D геометрия электродов



- длина собирания зарядов *L* в алмазе <500 мкм.
- заглубленные столбчатые электроды расстояние между ними значительно меньше *L*.
- сбор заряда с любой глубины → эффективность близкая к 100%.



Сквозные графитовые стержни (длина – 700 мкм, сечение - 18х6 мкм<sup>2</sup>) в объеме алмаза, полученные сфокусированным сканирующим лучом фемтосекундного лазера

#### Sensitivity to 8-particles

 $^{90}$ Sr  $\beta$ -source with maximum kinetic energy of 2.28 MeV.



Effect of irradiation configuration at -200V. 1800s is the data collection time.

The most probable value (MPV) of collected charge at  $-200 \text{ V} (\sim 0.8 \text{ V/}\mu\text{m})$ , in the front configuration, 2.25 ± 0.05 fC ( $\sim$  14,060 electrons); the charge collected in the reverse configuration 2.11 ± 0.05 fC ( $\sim$  13,190 electrons).

### <u>ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ</u>





Armchair

Various hilarity

#### DC-arc synthesis of single wall carbon nanotubes



# Er<sup>3+</sup>- fiber laser with a ring resonator containing a saturable absorber "arc SWNTs +polymer"







Ultrasound treatment



Ultracentrifuge (>100.000g)



Aqueous suspensions of different quality

#### РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК



Фотография пробирки после градиентного центрифугирования



Металлическая фракция ОУН





Оцененная чистота полупроводниковых фракции - **95%**, металлических - **98%**.

Полупроводниковая фракция ОУН

> A.I.Chernov et al., *Phys. Status Solidi B 246 (2009) 2477.* A.I. Chernov et al., *J. Nanoelectron. Optoelectron 4 (2009) 224.*

# Scheme of Er<sup>3+</sup>- fiber laser with a ring resonator containing a saturable absorber "arc SWNTs +polymer"



#### **Spectrum and autocorrelation function**

for a single output pulse (466 fs) of  $Er^{3+}$ -fiber laser working in mode locking regime with the "polymer + arc SWNTs" saturable absorber



Quantum Electronics 37 (2007) 205-208.

# ΓΡΑΦΕΗ

Схема установки для химического газофазного осаждения графена из смеси метана и водорода при низком давлении на никелевую фольгу, разогретую до 1000°С при протекании тока



**графен на Ni графен на стекле** M.G. Rybin et al., Phys. Status Solidi C, 7 (2010) 2785.

#### 1 layer 3 layers 2 layers

#### 20 layers



#### Raman

70 -

60 -

50 -

40

10 -

0

Intensity, a.u. 05 05 05



#### **Optical absorption**



#### Saturable absorption of a few layer graphene

#### at wavelength 10.55 $\mu\text{m}$



Electronics 42 (2012) 907-912.

# 2. ЛАЗЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

# МИКРО И НАНО ОБРАБОТКИ

### МАТЕРИАЛОВ





### DIAMOND



# Interferometric images of 220fs&1200nm laser pulse<br/>propagation through silicon and airSi-bulkSi-bulk



At different times (pulse energy 4  $\mu$ J ) Horizontal size of pictures 400  $\mu$ m.

Pulse energy 0.2  $\mu J$  (upper) and 4.5  $\mu J$  (lower)

Air



Pulse energy 90 µJ



Laser fluence near(after) the focal plane can be estimated by

### $E_{real} \approx \Delta n / n_2 / \tau \approx 0.01 J/cm^2$

where  $n_2 = 2.6 \ 10^{-14} \text{cm}^2 / \text{W}$  –nonlinear optical constant

Under ideal (no enrgy losses)conditions and measured beam radius  $r_g=15 \ \mu m$ for pulse energy 90  $\mu$ J laser fluence should be  $E_{ideal} = 5 \ J/cm^2$ 





# Моделирование прохождения фс лазерного импульса через объем кремния

•Численное решение волнового уравнения с нелинейными членами.



Концентрация свободных носителей после прохождения импульса

Причины делокализации энергии: 1) двухфотонное поглощение препятствует доставке энергии к области фокуса; 2) плазменная дефокусировка блокирует проникновение света в область наиболее плотной плазмы при концентрациях свободных носителей ~10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>.

# Воздух



 Динамика плотности плазмы в центре области пробоя одиночным лазерным импульсом Временная динамика размера плазменного облака в воздухе.

# Изменение спектра ултракороткого лазерного импульса при оптическом пробое воздуха







b

*E=5 J/cm*<sup>2</sup>





Influence of air ionization by 100 fs ( $\lambda$ =800 nm) laser pulses on the quality and productivity of diamond ablation:

(a) image of the crater produced at E=5 J/cm<sup>2</sup> (low intensity regime)

(b) image of the crater formed as a result of irradiation at E=120 J/cm<sup>2</sup> when air optical breakdown takes place

(c) corresponding WLI crater profiles

#### Мультирежимный лазер VaryDisk50 (Dausinger+Giesen GMBH)



Средняя мощность – 50 Вт:

- τ = **350 фс 2 пс**, f=0.2-1 МГц, λ=1030нм и 515нм;
- $\tau = 50$  пс 200 пс, f=0.2-1 МГц,  $\lambda$ =1030нм и 515нм;
- τ = 10 нс, f=100 кГц, λ=1030нм;
- τ = **0.8 мкс**, f=10 кГц, λ=1030нм;



Интерференционный снимок лазерной искры в воздухе, сделанный при одно- (слева) и двухимпульсном (справа) облучении. Задержка между первым и пробным импульсами составляла (сверху-вниз): 2 пс, 1 нс и 11 нс. Второй возбуждающий импульс (справа) проходил через каустику за 1 пс до пробного. Интенсивность 2\*10<sup>15</sup> Вт/см<sup>2</sup>, длина волны 800 нм



Conductive graphitic strips





KrF laser induced surface microstructuring of DLC ta-C sample

(a) laser produced graphitic strips;
(b) grooves formed after chemical etching of the laser graphitized material;

(c) corresponding surface profiles



Different regimes of laser nanoablation for ta-C DLC film

#### E-h плазма, возбужденная 100 фс лазерным импульсом в монокристалле алмаза



# ЛАЗЕРНОЕ НАНОПРОФИЛИРОВАНИЕ ГРАФЕНА $\lambda$ =532 нм, $\tau$ =7 нс



# Зондовая нанолитогрфия



Circle groove produced by SPM ablation of graphene sheet. The structure depth is ~4 nm, the width is ~50 nm.



Visual noncontact Silicon Cantilever Resonant frequency ~250kHz Amplitude of cantilever oscillation ~100nm

Solid-state Laser  $\lambda$ =532nm Laser energy density 0,01÷10J/cm<sup>2</sup> Pulse duration 7ns Pulse rep.rate 500Hz

# 3.Биомедицинская фотоника

#### МЕТОД ИНТРАОПЕРАЦИОННОГО АНАЛИЗА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ТКАНЯХ ГЕМОГЛОБИНА И 5-АЛК ИНДУЦИРОВАННОГО ПРОТОПОРФИРИНА IX\*



— Олигоастроцитома Grade II — Анапластическая астроцитома — Глиобластома

Медиана, 25 и 75 процентили распределений исследуемых спектроскопических характеристик для глиом и смешанных глиом различной степени озлокачествления (данные приведены относительно значений соответствующего параметра для интактного мозга):

Диагноз	Ν	[Hb]	N	SO2	Ν	Рассеяние	Ν	ΜΦ
ГБ	12	1.91(1.13:3.50)	15	0.81(0.72:1.0)	82	0.37(0.24:0.54)	129	17.6(9.1:28.2)
A III	2	0.73(0.72:0.73)	2	0.3(0.17:0.43)	4	0.2(0.13:0.29)	5	13.8(7.1:78.8)
O III					13	0.19(0.15:0.43)	16	11.8(8.2:20.9)
AII	2	1.33(1.15:1.54)	2	0.54(0.45:0.63)	12	0.32(0.22:0.46)	12	1.5(1.0:22.7)
0					5	0.93(0.81:1.01)	19	1.5(1.0:2.5)
					6	0.28(0.19:0.36)		

\*(совместно с НИИ нейрохирургии им. Н.Н. Бурденко РАМН)

А.А. Потапов, В.Б. Лощенов, Т.А. Савельева, и др. **Интраоперационная флуоресцентная диагностика и лазерная спектроскопия в хирургии глиальных опухолей головного мозга.** // Ж. «Вопросы нейрохирургии» имени Н.Н. Бурденко». 2012; 5: 3-12.

### Спектрально-флюоресцентная диагностика



Установка для измерения спектров флуоресценции и рассеяния света, включающая лазер,ксеноновую лампу, спектрометр, лазерный электронный спектроанализатор и U-образное волокно (разработка ЦЕНИ ИОФ РАН).

Фото дистального торца оптического катетера, состоящего из передающего лазерный свет волокна в центре и шести принимающих рассеянный лазерный свет и флуоресценцию.





Вклад в спектр вносит объем образца, расположенный в форме «банана» между принимающим и подающим волокнами



Loschenov V.B., Konov V.I., Prokhorov A.M. Photodynamic Therapy and Fluorescence Diagnostics. // Laser Phys. 2000. V. 10. No. 6. P.1188.

#### Результаты лаборатории лазерной биоспектроскопии (Лощенов В.Б.)

#### Важнейшие научные результаты

Разработана лазерно-флуоресцентная эндоскопическая двухканальная видеосистема реального времени со спектроскопическим контролем, позволяющая определять концентрацию накопившегося фотосенсибилизатора в биотканях.





#### Режимы изображения:



#### Ablation by contacting optical fiber



#### Fiber core diameter 300 µm

### НАНОЧАСТИЦЫ-

# ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ И ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

#### Использование наночастиц-фотосенсибилизаторов для диагностики и лечения кариеса



Синяева М.Л., Васильченко С.Ю., Волкова А.И, Коровин С.Б., Мамедов Ад.А., Кузьмин С.Г., Лукьянец Е.А., Лощенов В.Б., Конов В.И. "Использование наночастиц фталоцианина алюминия для детектирования микроповреждений эмали зубов, Журнал "Росийские нанотехнологии», 2007, Том 2, стр 58-65.

S.Yu. Vasilchenko, A.I. Volkova, A.V. Ryabova, V.B. Loschenov, V.I. Konov, A.A. Mamedov, S.G. Kuzmin and E.A. Lukyanets. **Application of aluminum phthalocyanine nanoparticles for fluorescent diagnostics in dentistry and skin autotransplantology.** // Journal of Biophotonics, 2010. Nº. 5–6. p. 336–346 Концентрация фталоцианина алюминия в опухолевой и здоровой мышечной тканях мыши после внутривенного введения коллоида наночастиц фталоцианина алюминия в дозе 10 мг/кг.



# Разработка стабильных водных монодисперсных коллоидов наночастиц металлов, конъюгированных с фталоцианинами цинка, алюминия.

			Относительное количество		
			образовавшихся атомов		
	Тип наночастицы		синглетного кислорода при		
		Размер	облучении в полосу		
Тип		наночастии	поглощения фталоцианина		
фталоцианина	тип папо настицы	nuno nue ran	675 nm		
		(нм)	-	Плазма	
			Физ. p-p + эритроциты	крови +	
				эритроциты	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Phc-Al	120	45	16	
	Si&Phc-Al	50	22	11	
Phc-Al	Au&Phc-Al	30	670	450	
	Рѕ (Фотосенс)		100	160	
	NP Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Phc-Zn	150	7	6	
	NP Si&Phc-Zn	50	2.5	2.5	
Phc-Zn	NP Au&Phc-Zn	30	77	45	
	Dhe 7n		122	172	

Возможность передачи энергии люминесценции апконверсии наночастицы конъюгированным на ее поверхности молекулам фотосенсибилизатора



# Наночастицы-носители молекулярных фотосенсибилизаторов.



# Магнитные наначастицы (МЧ) с антителами успешно использованы для биохимического анализа сложных жидкостей

Магнитный иммуноанализ (МИА) цельного молока (без пробоподготовки)

