

УДК 535.375.54

НИЗКОЧАСТОТНОЕ ВЫНУЖДЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ В НАНОСТРУКТУРАХ*

Н. В. Чернега¹, А. Д. Кудрявцева¹, М. И. Самойлович²,
А. С. Шевчук¹, С. М. Клещева²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,
119991, Москва, Ленинский просп., 53
E-mail: akudr@sci.lebedev.ru

² Открытое акционерное общество
«Центральный научно-исследовательский технологический институт "Техномаш"»,
121108, Москва, ул. Ивана Франко, 4

Обнаружен новый тип вынужденного рассеяния света — вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние (ВНКР), возникающее в результате взаимодействия лазерных импульсов с акустическими колебаниями элементов структуры наноструктурированных материалов. Показано, что ВНКР образуется в средах с различным составом, с разной степенью упорядоченности и с различной морфологией. Измерены частотные сдвиги компонент ВНКР. Предложен ряд практических приложений эффекта, в частности создание с его помощью бигармонической накачки.

Ключевые слова: лазер, вынужденные рассеяния, гиперзвук, наноструктуры, бигармоническая накачка.

Введение. Наноструктурированные среды в настоящее время являются объектом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований [1]. Интерес возник прежде всего к фотонным кристаллам — материалам, обладающим периодически меняющейся диэлектрической проницаемостью с периодом изменений порядка длины волны света. К таким средам относятся синтетические опаловые матрицы и наноккомпозиты на их основе [2]. Опаловые матрицы представляют собой трёхмерные структуры фрактального типа, сформированные из плотноупакованных сфер аморфного диоксида кремния с характерным диаметром 200–700 нм, образующих гранецентрированную кубическую решётку. Благодаря субмикронным размерам сфер опаловая матрица имеет оптические стоп-зоны в видимом спектральном диапазоне для мод, распространяющихся в определённых направлениях. Заполняя пустоты между сферами жидкостями с различными показателями преломления, можно управлять параметрами стоп-зоны (её положением в спектре и контрастом) и увеличивать эффективность нелинейных процессов благодаря изменению плотности фотонных состояний вблизи края запрещённой зоны. Экспериментальные исследования взаимодействия электромагнитного излучения с опаловыми матрицами [3] показали, что в таких средах происходит эффективное возбуждение акустических колебаний на гигагерцовых частотах. Поскольку акустические свойства этих веществ изменяются с периодичностью, соответствующей длине волны гиперзвука, то их можно рассматривать одновременно как

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-02-00795-а и № 11-02-01269-а).

фотонные и фононные кристаллы [4]. Оказалось, что наноструктурированные среды могут проявлять свойства фотонно-фононных кристаллов, когда они не являются строго упорядоченными [5] и в полностью разупорядоченных средах, таких как фотонные стёкла или суспензии наночастиц. Высокие значения эффективного поля в ближней зоне должны существенно повысить эффективность нелинейно-оптического взаимодействия в этих средах.

При рассмотрении пространственно неоднородных периодических сред с большим поглощением отмечено, что при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом особую роль играют коллективные процессы с участием значительного числа элементов среды, в частности для них было предсказано коллективное спонтанное излучение (сверхизлучение (СИ)), когда имеет место диссипация энергии на излучение. Кроме того, оказалось, что в активных средах важны нормальные волны поляризации, определяющие во многом коллективные когерентные процессы. Именно нормальные волны (фотоны в среде или поляритоны) представляют собой реальные коллективные возбуждения. В случае инвертированных сред происходят качественные изменения спектральных и энергетических характеристик нормальных волн, например появление волн поляризации, что и обуславливает возникновение и особенности коллективных когерентных процессов (так, СИ возникает в макроскопическом образце при достаточно высокой концентрации инвертированных молекул). В сложных структурах эффект динамического раскачивания имеющих подсистем, т. е. нарастание неустойчивости продольных и длинных волн поляризации, может приводить к диссипативной неустойчивости, возникающей при наличии потерь энергии. Данные процессы были отмечены в акустике. К примеру, наблюдалась генерация гиперзвука при явлении тангенциального разрыва волны при сверхзвуковом гидродинамическом течении (эффект сверхотражения на разрыве волны), когда отражённая волна усиливается.

Изучение оптоакустических процессов в различных средах является не только важной задачей фундаментальных исследований, но представляет большой интерес для широкого круга практических приложений.

Цель предлагаемой работы — исследование рассеяния, возникающего в результате взаимодействия мощных лазерных импульсов с акустическими колебаниями элементов структуры веществ, сильно различающихся по составу, морфологии и степени упорядоченности структуры, а также рассмотрение возможных практических приложений изучаемых эффектов.

Экспериментальная установка для исследования спектральных характеристик вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния (ВНКР) и методика эксперимента. *Схема экспериментальной установки* приведена на рис. 1. В качестве источника возбуждения использовался рубиновый лазер с модулированной добротностью (длина волны генерации 694,3 нм, длительность импульса 20 нс, максимальная энергия в импульсе 0,3 Дж, расходимость $3,5 \cdot 10^{-4}$ рад, ширина линии генерации $0,015 \text{ см}^{-1}$). Лазерное излучение фокусировалось в исследуемое вещество линзами с фокусным расстоянием 50, 90 или 150 мм. Положение вещества относительно линзы и энергия накачки варьировались. Это позволило изменять плотность мощности возбуждения и распределение поля в различных частях образца. Эксперименты проводились при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Спектры рассеяния регистрировались с помощью интерферометров Фабри — Перо с различными базами, что давало возможность менять область дисперсии от 0,42 до $1,67 \text{ см}^{-1}$. Одновременно с регистрацией ВНКР изучались и другие нелинейные эффекты, возникающие в образцах (эффект фотонного пламени, вынужденное комбинационное рассеяние [3]), с помощью миниспектрометра с волоконным входом и цифровой камеры.

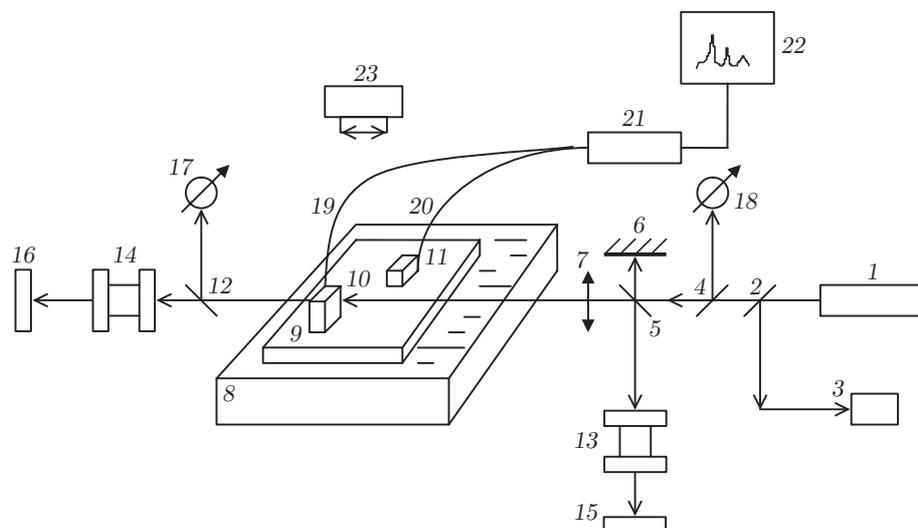


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер; 2, 4, 5, 12 — стеклянные пластины; 3 — система регистрации характеристик возбуждающего излучения; 6 — зеркало; 7 — линза, фокусирующая возбуждающее излучение на образец; 8 — кювета с жидким азотом; 9 — медная пластина; 10, 11 — образцы; 13, 14 — интерферометры Фабри — Перо; 15, 16 — системы регистрации интерферограмм; 17, 18 — системы измерения энергии рассеянного света в прямом и обратном направлении; 19, 20 — волоконные световоды; 21 — спектрометр FSD-8; 22 — компьютер; 23 — цифровая камера

Объекты исследований. Исследовались ВНКР в следующих веществах: в искусственных опаловых матрицах, нанокомпозитах на их основе, наноструктурированных тонких плёнках и суспензиях алмазных наночастиц.

Свойства опаловых матриц подробно описаны в работе [6]. Нами исследовались опаловые матрицы с диаметрами сфер 200, 230, 260, 300, 320 нм и нанокомпозиты — матрицы, в которых полости между сферами были заполнены различными нелинейными жидкостями.

Измерения спектральных характеристик ВНКР проводились для плёнок AlN и InSnO_x на подложках из кварцевого стекла, поликластерной алмазоподобной углеродной плёнки (АУП) на подложке из природного алмаза и тонких слоёв плотноупакованных глобул кремнезёма (5–8 слоёв глобул размера 240 нм) на подложке из кварцевого стекла. Характерные размеры структуры таких плёнок в виде волокон или глобул составляют 0,5–1 мкм. Исследование их структуры проводилось методом растровой электронной микроскопии. Методы нанесения плёнок на подложки, особенности морфологии образцов, структура плёнок на различных стадиях роста, а также свойства тонких плёнок подробно описаны в работе [6].

Детонационные наноалмазы представляют собой монокристаллы размером 4–5 нм. Наноалмаз — самая устойчивая термодинамическая форма углерода. Детонационные наноалмазы получают путём химических превращений на фронте детонационной волны при взрыве мощных взрывчатых веществ и применяют в качестве сорбентов, катализаторов, а также для многих практических приложений в форме водных суспензий. Благодаря высокой поверхностной энергии частицы могут образовывать агрегаты размером от нескольких десятков до нескольких тысяч нанометров. Предлагается использовать их в медицине и биологии.

Экспериментальные результаты. Во всех исследованных образцах присутствовало вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние, являющееся результатом нелинейного взаимодействия импульсного лазерного излучения и собственных акустических колебаний элементов структуры объекта. Спонтанное рассеяние световых полей на

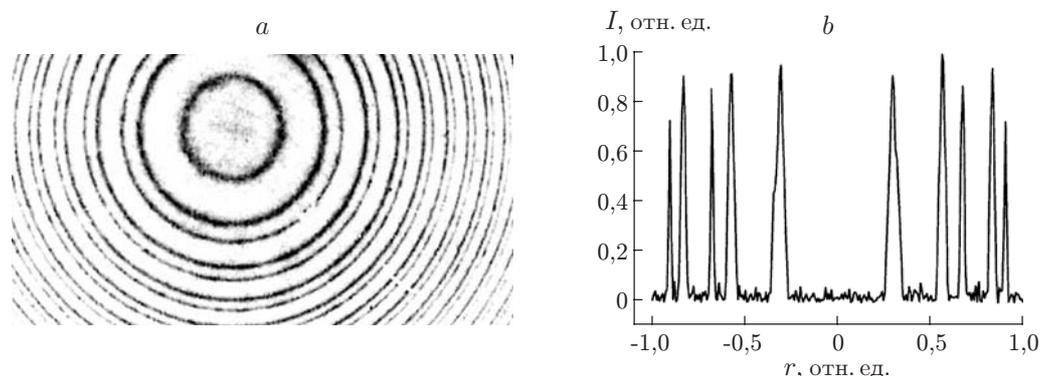


Рис. 2. ВНКР в опаловой матрице в направлении назад: *a* — интерферограмма (кольца большего диаметра соответствуют возбуждающему излучению, а меньшего диаметра — первой стоксовой компоненте ВНКР), *b* — спектр. Область дисперсии интерферометра составляет $0,833 \text{ см}^{-1}$

акустических колебаниях наблюдалось для ряда наноструктурированных сред, например, в [7].

Экспериментально эффект проявляется в виде одной или нескольких линий в спектре прошедшего образца и отражённого от него излучения в стоксовой области со смещением относительно возбуждающего излучения порядка нескольких десятых долей обратного сантиметра, которое определяется собственными частотами колебаний элементов структуры, лежащими в гигагерцовом диапазоне. Эффективность преобразования возбуждающего излучения в рассеянное достигает 60 %. Расходимость излучения и ширина линии рассеянного света близки к соответствующим величинам возбуждающего излучения. Порог возникновения эффекта и число линий зависят от состава образца и температуры. При изменении температуры образца от комнатной до температуры жидкого азота порог ВНКР понижается в 3 раза, возрастает число компонент ВНКР и происходит перераспределение энергии в пользу компонент более высокого порядка. Спектр первой стоксовой компоненты ВНКР в опаловой матрице представлен на рис. 2.

Образцы нанокompозитов (опаловых матриц, инфильтрованных различными жидкостями) практически прозрачны, что даёт возможность наблюдать ВНКР как в направлении

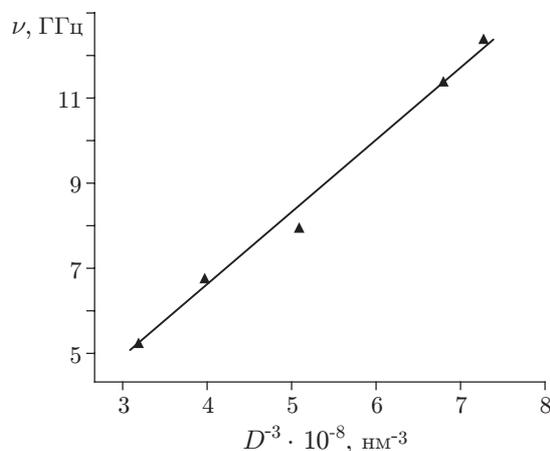


Рис. 3. Зависимость частотного сдвига ВНКР в опаловой матрице, инфильтрованной этанолом, от D^{-3} (D — диаметр сфер, составляющих матрицу)

назад, так и в направлении вперёд.

В данной работе проведены измерения частотных сдвигов стоковых компонент ВНКР в опаловых матрицах и нанокompозитах на их основе для различных состава и температуры образцов. Полученные экспериментально величины частот компонент ВНКР сравнивались с рассчитанными частотами собственных колебаний кварцевых глобул, из которых состоит синтетическая опаловая матрица [3]. Вычисленные величины оказались близки к нашим экспериментальным результатам. Частоты компонент рассеянного света зависят от размеров глобул, образующих матрицу. На рис. 3 представлена зависимость частотного сдвига рассеяния в опаловой матрице, инфильтрованной этанолом, от диаметра сфер, составляющих матрицу.

В таблице приведены характеристики ВНКР в наноструктурированных средах.

Образец и геометрия рассеяния	η , %	P , ГВт/см ²	ν , ГГц	D_1 , мкм	D_2 , мкм
Опаловая матрица (+20 °С)					
назад	40	0,12	8,8	0,3	0,26
Нанокompозиты (+20 °С)					
с ацетоном (назад)	60	0,12	8,0 13,0	0,35	0,26
с ацетоном (вперёд)	40	0,12	8,0	0,35	0,26
с этанолом (назад)	60	0,12	7,8 12,6	0,37	0,26
с этанолом (вперёд)	40	0,12	7,4	0,4	0,26
Нанокompозит (-196 °С)					
с этанолом (вперёд)	50	0,04	8,0	0,27	0,26
	50	0,04	15,7		
	50	0,4	22,6		
Тонкие плёнки					
Плётка/подложка					
AlN/стекло	10	0,16	8,1	1,41	1,2
AlN/стекло	10	0,16	6,0	2,0	1,6
InSnO _x /стекло	12	0,14	6,3	1,57	1,8
InSnO _x /стекло	12	0,14	8,7	1,15	1,7
InSnO _x /стекло	11	0,15	8,1	1,22	1,7
InSnO _x /стекло	20	0,1	6,6	1,54	1,9
АУП/алмаз	19,5	0,12	10,2	0,9	0,8
SiO ₂ /кварцевое стекло	25	0,2	7,2	0,23	0,25
Суспензии наноалмазов					
Образец					
1	10	0,1	7,86	—	0,18
2	10	0,1	10,8	—	0,11

Примечание: η — максимальный коэффициент преобразования; P — пороговая величина плотности мощности накачки; ν — экспериментальные величины частотного сдвига первой стоковой компоненты; D_1 — размер элементов наноструктуры, вычисленный из экспериментально измеренных частотных сдвигов; D_2 — размер элементов наноструктуры, измеренный с помощью метода растровой электронной микроскопии.

Возможности практических приложений. ВНКР можно применять при создании бигармонической накачки [8] для решения ряда фундаментальных проблем и практических приложений в нелинейной спектроскопии, лазерной физике (для получения узкополосного стоксова излучения с высокой эффективностью в одномодовых кварцевых волокнах), при исследовании материалов для высокотемпературной сверхпроводимости и в других областях. В данной работе для создания бигармонической накачки предлагается применять системы, в которых происходит ВНКР — вынужденное рассеяние лазерных импульсов на акустических колебаниях составных элементов наноструктурированных сред. Частотный сдвиг между спектральными линиями, соответствующими волне накачки и рассеянной волне, можно менять целенаправленно, используя материалы с различным составом и размерами элементов структуры.

Экспериментальные исследования, проведённые в этой работе, показали, что одновременно с возбуждением акустических волн в ряде образцов синтетических опаловых матриц может наблюдаться генерация электромагнитного излучения в широком диапазоне (от видимого до рентгеновского) [9]. Данный эффект объясняется триболоюминесценцией, возникающей при разрыве силоксановых связей в опалах, образованием свободных пространственно разнесённых зарядов и их последующей рекомбинацией.

В биологии и медицине использование ВНКР в качестве бигармонической накачки открывает возможность селективного возбуждения собственных акустических колебаний частиц, составляющих такие системы, и может быть применено для воздействия, например, на вирусы, представляющие собой сферы субмикронного размера.

Заключение. Результаты экспериментов в данной работе показывают, что во всех исследованных образцах наблюдается вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние, обусловленное взаимодействием лазерного излучения с акустическими колебаниями элементов структуры, имеющими размер от 200 до 2000 нм. Частоты компонент рассеянного света соответствуют собственным колебаниям элементов структуры, лежащим в гигагерцовом диапазоне. Изменяя состав образцов и характерный размер элементов структуры, можно целенаправленно менять частотный сдвиг между накачкой и рассеянным излучением. Таким образом, ВНКР представляет собой высокостабилизированный источник бигармонической накачки для решения целого ряда практических задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Nanophotonics with Surface Plasmons** /Eds. V. M. Shalaev, S. Kawata. Ser. Advances in Nano-Optics and Nano-Photonics. Amstesrdam: Elsevier, 2007. 340 p.
2. **Наноматериалы.** Ч. III. Фотонные кристаллы и нанокompозиты на основе опаловых матриц /Под ред. М. И. Самойловича. М.: ЦНИТИ «ТехноМаш», 2007. 303 с.
3. **Чернега Н. В., Кудрявцева А. Д.** Нелинейно-оптические свойства фотонных кристаллов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 7. С. 23–29.
4. **Economou E. N., Penciu R. S.** Phonons and phononic gaps in continuous inhomogeneous media // Anderson Localization and Its Ramifications: Disorder, Phase Coherence and Electron Correlations /Eds. T. Brandes, S. Kettemann. Ser. Lecture Notes in Physics. Vol. 630. Berlin: Springer-Verlag, 2003. P. 175–186.
5. **Tcherniega N. V., Samoylovich M. I., Kudryavtseva A. D. et al.** Stimulated scattering caused by the interaction of light with morphology-dependent acoustic resonance // Opt. Lett. 2010. **35**, Is. 3. P. 300–302.
6. **Чернега Н. В., Самойлович М. И., Белянин А. Ф. и др.** Генерация электромагнитного и акустического излучений в наноструктурированных системах // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 4. С. 21–31.

7. **Tanaka A., Onari S., Arai T.** Low-frequency Raman scattering from CdS microcrystals embedded in a germanium dioxide glass matrix // Phys. Rev. B. 1993. **47**, Is. 3. P. 1237–1243.
8. **Кудрявцева А. Д., Чернега Н. В.** Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние в наноструктурированных средах — новый источник бигармонической накачки // Тр. 11-й Междунар. науч.-техн. конф. «Оптические методы исследования потоков». М.: Изд-во МЭИ (ТУ), 2011. Доклад № 78. 12 с.
9. **Чернега Н. В., Крайский А. А., Крайский А. В. и др.** Генерация узконаправленного рентгеновского излучения при оптической накачке в синтетических опаловых матрицах // КСФ. 2010. № 3. С. 43–52.

Поступила в редакцию 6 февраля 2012 г.
